Über Beziehungen zwischen Cellulose und Begleitstoffen

Von der

Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Rudolf Bauer**

aus Chemnitz i. Sa.

Referent: Prof. Dr. phil. W. Hückel

Korreferent: Dozent Dr. phil. habil. W. Voß

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 6. 1936.

* 41438

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Nachstehende Arbeit wurde im Org. chem. Institut der Techn. Hochschule Breslau angefertigt.

Herrn Dr. phil. habil W. Voß danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die mir jederzeit gewährte Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis (Theor.Teil)

		Seite
A.	Samenschalen als Modellsubstanz	11
B.	Chemische Zusammensetzung von Pflaumenkernschalen	12-20
C.	Beziehungen zwischen den einzelnen Bestandteilen der Holzmembran:	20-34
	Theoretische Anschauungen über die Beziehungen der Holzbestandteile zueinander	20
	Zusammenhänge zwischen s.l.Xylan und Cellulose	22
	Zeitliche Veränderungen der Mengenverhältnisse zwischen den Holzbestandteilen während des Wachstums	26
	Stellungnahme zu bisherigen theoretischen Anschauungen auf Grund der eigenen Resultate	31
D.	Einheitlichkeit der untersuchten s.l.Xylane aus Buchenholz, Walnüssen und Kernschalen von Kirschen und Pflaumen:	34-38
	Darstellung der Xylane, sowie die der entsprechenden Dimethylxylane	34
	Vergleich der Xylane mit anderen in der Literatur beschriebenen	36
E.	Struktur der Xylane:	38-45
	Nachweis von Arabinose und Xylose in den Hydrolysenprodukten des Xylans	38

Seite

Mengenverhältnis von Arabinose zu Xylose im s.l.Xylan 40

F. Unterschied der Cellulosen in Abhängigkeit von der Menge an begleitenden s.l.Xylanen: 45-47

Alkalilöslichkeit: 45

Viskosität 47

xxxxxxxxxx

Inhaltsverzeichnis (Versuchsteil)

		Seite
A. Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.		
Isolierung der Pflaumenkernschalen und Änderung ihres Durchschnittsgewichts	(Tab.4)	50-52
Wassergehalt	(Tab.5)	51
Extraktion	(Tab.6)	52
B. Analytische Ergebnisse mit besonderer Berücksichtigung ihrer Veränderungen beim Wachstum.		
Ligninbestimmung	(Tab.7)	53-54
Methoxylbestimmung im Holz	(Tab.8)	54-55
do. im Lignin	(Tab.9)	55-56
Pentosanbestimmung	(Tab.10)	56-57
Acethylbestimmung	(Tab.11)	58-59
Darstellung und Ausbeuten von Skelettsubstanzen	(Tab.12)	60
C. Untersuchung von Skelettsubstanzen. Feststellung des quant.Verhältnisses zwischen l.l.,s.l.Xylan und Cellulose während der verschiedenen Reifestadien	(Tab.13)	61-63
Pentosanbestimmung in der Skelettsubstanz nach Tollenz		64
D. Feststellung der Einheitlichkeit von s.l.Xylan aus Buchenholz, Pflaumenkern-, Kirschkern- und Walnusschalen.		
Darstellung und spez.Drehungen		64-68
Methylierung u.spez.Drehungen der Dimethylxylane	(Tab.14/15)	69-72
E. Aufbau des s.l.Xylans.		

		Seite
Identifizierung von Arabinose und Xylose im s.l.Xylan		73-75
Bestimmung des quant.Verhältnisses zwischen Xylose und Arabinose	(Tab.16)	75-77
F. Untersuchung von Cellulose aus Holz mit dem Verhältnis 1:3 und 1:2 seiner Komponenten s.l.Xylan und Cellulose		
α =Zellulosegehalt	(Tab.17)	78
Viskositätsmessungen	(Tab.18 18a)	79-80

xxxxxxxxxx

Theoretischer Teil.

A. Samenschalen als Modellsubstanzen für die Untersuchung des Verholzungsvorganges.

Vorliegende Arbeit stellt einen Ausschnitt aus einer größeren Untersuchung dar, die sich mit dem Studium des Verholzungsvorganges befaßt. Als Modellsubstanz für das technisch verwertete Stammholz diente junges und gleichzeitig hochverholztes Material, wie es sich in den Kernschalen der Pflaumen und Kirschen, ferner in Walnuß-Schalen findet. Es ist in einer Vegetationsperiode entstanden, die sich nur über 2 Monate erstreckt, und besitzt nur eine Funktion, nämlich den Schutz des Samens. Im Gegensatz dazu hat Stammholz im allgemeinen eine Unzahl von Aufgaben im Leben des Baumes zu erfüllen. Es waren deshalb folgende Vorteile für die Untersuchung zu erwarten: Einheitlichkeit im Zellgefüge 1) und dementsprechend im chemischen Aufbau und die Möglichkeit einer zeitlichen Verfolgung des Verholzungsvorganges, die durch das Vorhandensein nur gleichalter Zellen und das Fehlen postmortaler Veränderungsprodukte derselben erleichtert sein sollte.

Als Bestätigung dafür ergab die analytische Untersuchung im wesentlichen 3 Komponenten: Lignin, Cellulose und als

---

1) Dissertation J.Pfirschke, T.H. Breslau 1936

Hemicellulose nur Xylan, die zu ungefähr gleichen Teilen in den Kernschalen gefunden wurden.

B. Chemische Zusammensetzung von Pflaumenkernschalen.

Anfangs sollen kurz die Methoden, die zur Bestimmung dieser Bestandteile benutzt wurden und die im Versuchsteil genau beschrieben sind, diskutiert werden.

Lignin wurde nach Willstätter-Zechmeister nach 24 stündiger Behandlung mit 42%iger Salzsäure und nachheriger Verdünnung als Rückstand gewogen. Dieser Vorgang spielt sich folgendermaßen ab: Hat man das Holz mit der hochkonzentrierten Säure übergossen, so tritt nach anfänglicher Quellung bald vollständige Lösung ein. In der dunkelgrünen Lösung bildet sich nun langsam eine voluminöse, flockige Fällung, die erst nach dem Verdünnen mit Wasser beendet ist. Dieser Verlauf wird von K.Freudenberg treffend wiedergegeben, wenn er definiert: 1) "Lignin ist eine durch chemische Reaktionen gekennzeichnete Substanz, oder besser gesagt, ein Gemisch einander äußerst nahestehender Substanzen." Danach wird man das Willstätter-Lignin (und ebenso die nach anderen Methoden bestimmten Lignine) nicht quantitativ in eine vollständige Holzanalyse einsetzen können, da es ja nur ein Reaktionsprodukt 2) des so-

1) K.Freudenberg: "Tanin, Cellulose, Lignin", Berlin 1933, S.115
2) Vergl.a.R.S.Hilpert und Hellwage: Ber.68,380 (1935)

genannten genuinen Lignins ist. Eine weitere Unsicherheit der Ligninbestimmung besteht darin, dass Pentosen und Hexosen - durch Hydrolyse aus Hemicellulose und Cellulose entstanden - in der hochkonzentrierten Salzsäure huminähnliche, unlösliche Stoffe bilden, die das Lignin verunreinigen. Öfter ist versucht worden, dieses genuine Lignin aus dem im betreffenden Holz aufgefundenen Methoxyl unter der Voraussetzung zu berechnen, daß diese Gruppe allein dem Lignin angehört und darin in ganz bestimmter Menge vorhanden ist. Zur ersten Annahme ist man berechtigt, weil bei keinem anderen Holzbestandteil ein wesentlicher Methoxylgehalt festgestellt worden ist. Ausgenommen bleibt das Pektin, das jedoch mit Lignin selten vergesellschaftet vorkommt. Betreffs der zweiten Forderung bereitet die Schätzung des Methoxylgehaltes, der dem genuinen Lignin zukommen soll, große Schwierigkeiten, da bei jeder der gebräuchlichen Ligninbestimmungsmethoden im isolierten Lignin weniger Methoxyl gefunden wird, als sich ursprünglich im Holz vorfand. Weiter schwanken die Ligninwerte sowohl quantitativ als auch qualitativ in Bezug auf den Methoxylgehalt (des isolierten Lignins) je nach der Holzart, dem Alter und angewandten Verfahren.

Dieser Befund spiegelt sich ganz klar in den Analysenergebnissen der Pflaumenkernschalen. Die Menge des Lignins und der Methoxylgehalt des Holzes ändern sich während des Wachstums. Ein steigender Ligningehalt verursacht einen entsprechend höheren Methoxylwert und nur etwa 2/3 des letzteren findet sich im isolierten Lig-

nin wieder.

Tabelle 1.

Holz vom	25.6. 1935	2.7. 35	27.6. 1934	2.8. 34	1933
Methoxyl-gehalt %	6,7	8,2	7,2	7,9	8,4
Lignin-gehalt %	25,4	30,3	30,4	32,9	32,0
% des Gesamtmethoxyl im Willstätter-Lignin	65	66	83	80	66

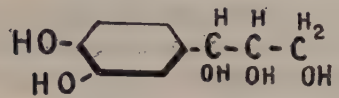
Vergleicht man den Methoxylgehalt mit dem anderer Hölzer, die etwa die gleiche Menge Lignin liefern, so fällt auf, daß dem verhältnismäßig hohen Methoxylgehalt der Pflaumenkernschalen eigentlich sehr wenig Lignin entspricht.

Tabelle 2.

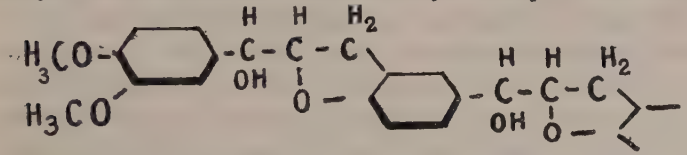
Holzart	% Methoxyl	% Willstätter-Lignin
Kernschalen der Pflaume	8,4	32
Kiefer 1)	4,55	31,33
Eiche 2)	6,28	29,3
Fichte 3)	4,89	28,26

1) König u.Becker: Z.f.angew.Ch.32,155 (1919)
2) P.Waentig u.E.Kerenyi: Zellstoffchem. Abhdl.1,70 (1920)
3) Schwalbe-Becker: Z.f.angew.Ch.32,229 (1919)

Eine Erklärung dafür kann man in neueren Vorstellungen über die Entstehung des Lignins finden.1) Danach geht sein Aufbau so vor sich, daß zunächst Einzelbausteine etwa von der Art des Dioxyphenylglycerins



unter Kernkondensation Ätherbildung und Methylierung der Phenolhydroxyle



zu längeren Ketten, dem sogenannten Primärlignin, zusammentreten. Die Endgruppen dieser Ketten kondensieren sich dann postmortal und während der Isolierung regellos mit einem beliebigen Kern einer anderen Kette und bilden so ein dreidimensionales Gefüge, gewissermaßen ein einziges großes Molekül, das alle anderen Membranbestandteile vollkommen einhüllt.
Dieser sekundäre Vorgang der regellosen Kondensation hat, so kann man annehmen, bei dem sehr jungen Lignin der Kernschalen noch nicht eingesetzt, oder ist jedenfalls noch nicht sehr weit vorgeschritten, sodaß ein größerer Teil beim Aufschluß in Lösung bleibt, als bei den gewiß jahrzehntealten, hochkondensierten Ligninen der angeführten Holzarten.

Was kann man nun auch bei Berücksichtigung all dieser Fehlerquellen aus den Ana-

1) K.Freudenberg: "Tannin, Cellulose, Lignin", Berlin 1933,S.144

lysenergebnissen des Versuchsteils entnehmen? Es handelt sich im Hinblick auf nachher noch zu ziehende Schlüsse vor allem darum, nachzuweisen, daß der Zunahme des nach Willstätter isolierten Lignins auch eine solche des genuinen Lignins entspricht. Die Möglichkeit, daß die Zunahme durch Verunreinigungen vorgetäuscht wird, ist abzulehnen, da, wie später gezeigt wird, gerade die Stoffe, die dafür verantwortlich zu machen sind, in dem fraglichen Zeitraum eine Abnahme zeigen. Dagegen ist eine Zunahme des Willstätter-Lignins nur infolge einer langsam fortschreitenden Polymerisation des genuinen Primärlignins ohne eine eigentliche Substanzvermehrung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Diese müßte dann entsprechend dem wachsenden Methoxylgehalt des Holzes parallel einer Methylierung verlaufen. Nach dem vorhin gegebenen Freudenberg'schen Schema gehört der Vorgang der Methylierung zur Bildung des Primärlignins. Diese ist jedoch, im Gegensatz zur bloßen Kondensation bei der Entstehung des Sekundarlignins mit einer tatsächlichen Substanzzunahme verbunden.Auch wird im folgenden Abschnitt gezeigt, daß sich gerade diejenigen Wandbestandteile vermehren, die sich durch Oxydationsmittel in einen löslichen Zustand überführen lassen, eine Eigenschaft, die dem Primärlignin mindestens in gleichem Maße zu eigen sein muß, wie dem hoch kondensierten Sekundärlignin. Nach alledem kann man also eine Zunahme auch des genuinen Lignins während einer Wachstumsperiode annehmen.

Der eben erwähnten Reaktion des Lignins bedient man sich im Laboratorium meistens zur Isolierung der Kohlehydrate des

Holzes. Als Oxydationsmittel verwendet man Chlor, Wasserstoffsuperoxyd oder Chlordioxyd. Ein Verfahren für die Anwendung des Chlordioxyds ist von E.Schmidt und Mitarbeitern ausgearbeitet worden. 1) Es wurde in vorliegender Arbeit benutzt. Zur Einwirkung auf das entfettete und entharzte Holz kommt eine wässrige, 0,27%ige ClO_2-Lösung. Darin allein löst sich nur sehr wenig, jedoch wird das Holz durch sie so verändert, daß jetzt in geeigneten Lösungsmitteln bestimmte Anteile löslich sind. Solche Lösungsmittel sind z.B. schweflige Säure, Natriumbisulfit und alle Basen und basisch wirkenden Salze. Um zu vermeiden, daß Kohlenhydrate mit gelöst werden, wählt man natürlich Lösungsmittel, deren p^h-Wert möglichst nahe dem Neutralpunkt liegt. Als günstigsten hat E. Schmidt $p^h = 6,8$ festgestellt. Auch lassen sich die Oxydations- und Lösungsvorgänge in einer Operation zusammenfassen, wenn man zur Chlordioxydlösung ein Lösungsmittel zufügt, das auf diese selbst nicht einwirkt. Ein solches ist Pyridin, das zugleich den Vorteil besitzt, die während der Reaktion aus ClO_2 entstehende Salzsäure zu neutralisieren und so zu verhindern, daß Kohlehydrate etwa durch Hydrolyse mit gelöst werden. Die Vollständigkeit des Aufschlusses wird durch Lagern des isolierten Rückstandes, der Skelettsubstanz in 0,27%iger ClO_2-Lösung geprüft, deren Titer gegen Thiosulfat[2] sich während eines größeren Zeitraumes nicht verändern darf. Eine Garantie für die Tauglichkeit des Verfahrens ist durch die Versuche von E.

- - - - - -

1) E.Schmidt: Yüan-Chi-Tang: W.Jandebeuer Cell.12,201 (1931).

Schmidt 1) erbracht worden, die ergeben haben, daß Kohlehydrate gegen ClO_2 innerhalb der Fehlergrenzen des Lagerversuches resistent bleiben.

Aus den Kernschalen der reifen Pflaumen gewinnt man 50-60% Skelettsubstanz, eine Menge, die je nach dem Jahre, in dem die Pflaumen geerntet wurden, unter dem Einfluß der Witterung verschieden ausfällt. Ueber die Zusammensetzung der Skelettsubstanz soll vorläufig folgendes gesagt werden Mit 5%iger NaOH lassen sich je nach dem Erntejahr 40-50% extrahieren, ohne daß im Rückstand, der Cellulose, Pentosan durch Furfurolbildung nachzuweisen ist. Ungefähr die gleiche Menge läßt sich im Holz als Pentosan durch Destillation mit 12%iger Salzsäure nach Tollens 2) als Furfurol-Phlorogluzid oder Furfurol-Barbitursäure 3) bestimmen. Trotz dieser quantitativen Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden einmal im Holz und zum anderen in der Skelettsubstanz gewonnenen Pentosanwerte sind sie nicht identisch, denn erstens stellt der durch Destillation nach Tollens gefundene Wert ein Minimum dar, da durch die Hydrolyse des Pentosans und die teilweise Verharzung des gebildeten Furfurols Fehler entstehen, die in der zur Berechnung benutzten Kröber'schen Tabelle eher zu niedrig, als zu hoch bewertet worden

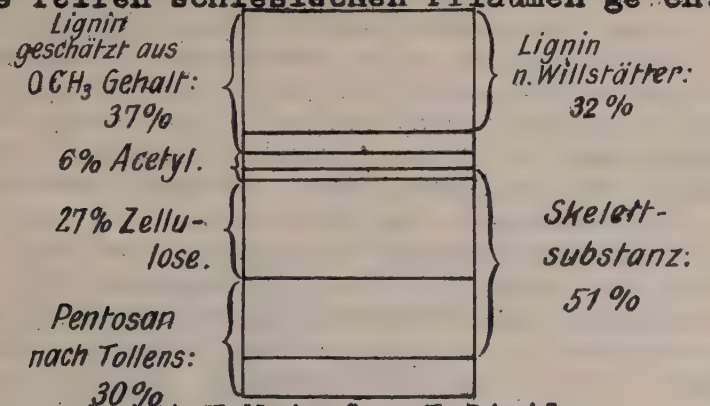
- - - - - -

1) E.Schmidt u.E,Graumann. B.54, 1860 (1921)
2) van der Haar Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Best.der reinen u.aus Glykosiden usw.erhaltenen Monosaccharide u.Aldehydsäuren.
3) W.Gierisch: Cell.6, 89 (1925)

sind (der Hydrolysenfehler überhaupt nicht) Zweitens findet man bei Anwendung der Destillationsmethode auf die Skelettsubstanz nur 37%, anstatt 51% mit Natronlauge extrahierten Prozente Pentosan (vergl.S.64). Diese Diskrepanz wird teils durch die in der Skelettsubstanz vorhandenen Polyuronoide 1) verursacht, die infolge der hier in viel höherem Maße auftretenden Verharzung bei der Destillation mit 12%iger Salzsäure nur sehr unvollkommen erfaßt werden. Außerdem enthält die Skelettsubstanz 4-5%, d.h. etwa die Hälfte der im Holz vorhandenen Acetylgruppen.

Als Bilanz ergibt sich, daß im Holz auf jeden Fall Pentosan oder Polyuronoid vorhanden ist, das nicht in der Skelettsubstanz erscheint, also entweder wasserlöslich oder durch die ClO_2Lösung zerstörbar ist.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Ausführungen und der Zahlen im Versuchsteil läßt sich folgendes Schema der ungefähren chemischen Zusammensetzung der Samenschalen aus reifen schlesischen Pflaumen ge'en.



1) E.Schmidt-K.Meinel u.E.Zintl: B.60.519 (1927)

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 3 verschiedenen Jahrgängen.
Pentosan ist nicht exakt im Sinne von Pentosean hydrid gefaßt Es fallen hier alle Stoffe darunter, die bei der Destillation mit 12% HCl Furfurol geben.

C. Beziehungen zwischen den einzelnen Bestandteilen der Holzmembran.

Nach dem Vorhergehenden weiß man, mit welchen einzelnen chemischen Komponenten man beim Aufbau der Pflaumenkernschalen hauptsächlich zu rechnen hat. In welcher Weise treten sie nun zusammen und formen das fertige Holz, das bei vorliegendem Material eine außerordentliche Härte erreicht? +)

Ueber die verschiedenen Theorien, die im Laufe der Zeit diese Frage zu klären versuchten, soll im Folgenden ein Überblick gegeben und dazu auf Grund der eigenen Versuchsergebnisse Stellung genommen werden. Eine auch heute noch viel vertretene Theorie, die Inkorporationstheorie, besagt, daß die Holzsubstanz eine heterogene Mischung darstelle. Die verschiedenen Riesenmoleküle der Cellulose, der Hemicellulosen und des Lignins sollen sich einander innig durchdringen und durchwachsen. Zuerst nahm man an, daß zwischen den Bestandteilen chemische Bindung eintritt. Nachdem jedoch K. König und E. Rump 1) zeigen konnten, daß Rückstände von verschiedenartigen Aufschlüssen nur wenig zerkleinerten Holzes, etwa einmal Cellulose, ein andermal Lignin, noch

+) Anorganisches Material nicht zugegen.
1) Z.N.u.G. 28, 177 (1914)

deutlich die ursprüngliche Struktur der Pflanzenmembran besaßen, galt im allgemeinen eine nur mechanische Verknüpfung der Holzkomponenten für erwiesen. Modifiziert wird diese Hypothese durch verschiedene Forscher hinsichtlich der Anzahl und Ausdehnung der sich inkorporierenden Individuen, indem sie eine teilweise chemische besonders esterartige Verknüpfung zwischen einzelnen Bestandteilen, etwa der Cellulose und dem Lignin 1), der Cellulose und einer Hemicellulose 2), oder dem Lignin und einer Hemicellulose 2) befürworten. Eine vollkommen entgegengesetzte Auffassung, zu der die gleichzeitige chemische und morphologische Untersuchung führte, vertritt seit langem M.Lüdtke. Er sagt 3), daß die einzelnen Komponenten hinsichtlich Stoff, Form und Funktion verschieden sind, d.h. jedem Membranbestandteil kommt eine bestimmte Funktion zu und dieser Funktion entspricht eine zweckmäßige Form und chemische Zusammensetzung. Nach dieser Hypothese ist eine chemische Verknüpfung zwischen einzelnen Bestandteilen ausgeschlossen, da sie zu bestimmten Formelementen, die getrennt voneinander gelagert sind, zusammengefaßt sein sollen. Mit Sicherheit gelang es bisher nur, auf Grund ihrer isolierten Anordnung in der Zellwand eine chemische Verbindung zwischen Lignin u.Cellulose auszuschließen.4)

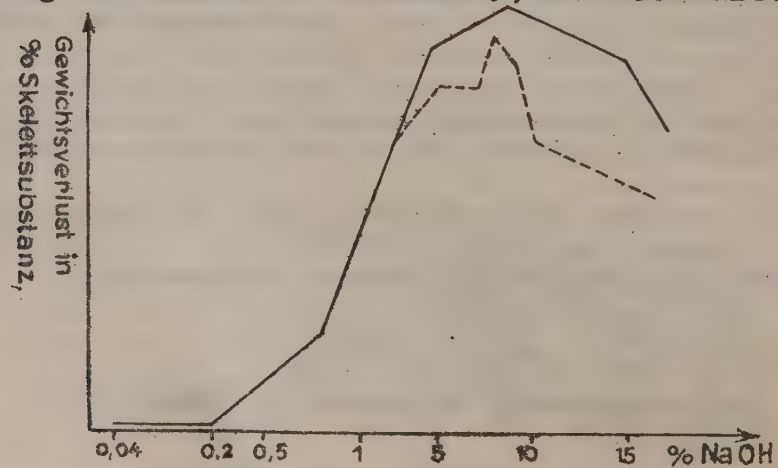
- - - - - -

1) H.Friese: B.62,2538 (1929); W.Küster u. R.Daur: Cell.11,4 (1930).
2) E.Schmidt,Meinel,Nevros,Jandebeur: Cell.11,49 (1930)
3) Biochem.Z. 233,1 (1931)
4) M.Lüdtke: A.466,40 (1928)
K.Freudenberg, H.Zocher, W.Dürr: B.62, 1814.

Dagegen zeigte E.Schmidt, daß bestimmte Bestandteile des Rotbuchenholzes, die Cellulose und das s.l.(s.S.24) Xylan, in einem stöchiometrischen Mengenverhältnis auftreten 1), das während des ganzen Wachstums konstant bleibt und typisch für Rotbuchenholz ist. Hieraus und aus einer Titration von Carboxylgruppen in der Cellulose und im Xylan 2), auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, glaubt Schmidt annehmen zu können, daß Cellulose und Xylan im Holz esterartig verknüpft sein müssen und daß ähnliche Verbindungen zwischen Cellulose und Begleitstoffen auch in anderen Hölzern vorhanden sind.

Zusammenhänge zwischen s.l.Xylan und Cellulose.

Da die Methodik E.Schmidts zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Begleitstoffe der Cellulose auch auf das Ausgangsmaterial vorliegender Arbeit übertragen wurde, soll sie im folgenden kurz beschrieben werden: Am besten wird das Verfahren u.das dadurch erhaltene Resultat durch folgende Kurve E.Schmidts 3) veranschaulicht.



Anm.1-3) siehe S.23.

Dabei wurde die ausgezogene Kurve durch Einwirkung reiner Natronlauge auf die Skelettsubstanz, die gestrichelte durch Natronlauge, der 3% Kochsalz zugesetzt war, erhalten.

Man sieht, daß in Lauge von 0,04-0,2% eine immer gleichbleibende Menge gelöst wird. Von da an aufwärts beginnt die Löslichkeit eines neuen Bestandteils, die erst in 5%iger, 3% Kochsalz enthaltender Lauge vollständig wird, denn bis zu 7%iger Natronlauge wird immer derselbe Prozentsatz Skelettsubstanz gelöst. Die beendete Lösung eines Bestandteils in 5%iger Lauge wird auch an dem Knick in der ausgezogenen, mit reiner NaOH erhaltenen Kurve ersichtlich. Das weitere Ansteigen oberhalb 5 bzw. 7% ist nur auf die beginnende Löslichkeit der Cellulose zurückzuführen, denn durch vergleichende Pentosanbestimmungen an den Alkalilösungen mit und ohne Kochsalzgehalt konnte E.Schmidt nachweisen, daß die Wirkung des Neutralsalzzusatzes nicht auf einer Ausflockung von etwa schon gelöstem Xylan, sondern lediglich auf der geringeren Löslichkeit der Cellulose in Laugen, die 3% Kochsalz enthalten, beruht. Auf ähnliche Art zeigt er, daß ein gewisser Pentosangehalt von 2% der Zellulose, also des Rückstandes einer Extraktion mit mindestens 5%iger Natronlauge nur durch bestimmte Erscheinungen vorgetäuscht wird, und nicht auf eine tatsächliche Verunreinigung

- - - - - -

Anm.1-3 von Seite 22

1) s.Anmerkung 2.

2) E.Schmidt, Meinel, Jandebeur, W.Simson Cell. 13,129 (1933), E.Schmidt, M.Hecker, W.Jandebeur, M.Atterer Ber. 67,2037 (1934)

3) Cell. 11,56

der Cellulose durch Xylan zurückzuführen ist.1) In der Skelettsubstanz des Rotbuchenholzes liegen also 2 Begleitstoffe der Cellulose vor, die sich scharf durch ihre Löslichkeit in Natronlauge verschiedener Konzentrationen unterscheiden und die sich auf Grund dieser Eigenschaften voneinander trennen lassen. Nach ihrer Isolierung durch Ausfällung der Natriumverbindungen mit Alkohol und Herstellung der reinen Hemicellulosen durch alkoholische Essigsäure lieferten beide bei der Hydrolyse überwiegend Xylose. E.Schmidt nannte deshalb das aus der 5%igen Lauge gewonnene Pentosan schwerlösliches oder s.l.Xylan, das aus der 0,2%igen gewonnene leicht lösliches oder l.l.Xylan. Dividierte er nun den Gewichtsverlust, den die mit 0,2%iger Lauge extrahierte Skelettsubstanz durch 5%ige kochsalzhaltige Lauge erlitt, also das s.l.Xylan, durch 1 Äquivalent Xyloseanhydrid und den Rückstand, die Cellulose durch 1 Äquivalent Glukoseanhydrid, so stehen die beiden so errechneten Werte im Verhältnis 1:3. Dieselbe ganzzahlige Beziehung trat an Buchenholz jeden Alters und Standorts mit derselben großen Genauigkeit auf. Diesen Befund suchte M.Lüdtke 2) durch den Nachweis zu entkräften, daß s.l.Xylan und Cellulose in verschiedenen Teilen der Zellwand auch in unterschiedlichen Mengenverhältnissen angetroffen werden, daß daher die Beziehung 1:3 von Xylan zu Cellulose nur einen Zu-

- - - - - -

1) Vergl.a.Meyer-Mark: "Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe", Leipzig,1933 (167/168)
E.Heuser: Z.f.angew.Chem.31,99,103(1918).
Papierfabrikant,23,Festheft 70 (1925)

2) M.Lüdtke.Biochem.Z.268,372 (1934)

fallswert darstellt. Dabei verfuhr er auf folgende Weise. Er stellte sich eine Skelettsubstanz nicht wie E.Schmidt mit Hilfe von ClO_2-Lösung, sondern durch abwechselnde Behandlung des Holzes mit 0,2%igem Chlorwasser und 0,5%igem Ammoniak dar. Durch Siebung trennte er nun die Parenchym- von den Faserzellen und fand, daß nach Extraktion mit 0,2%iger Natronlauge im Parenchym-Anteil durch 5%ige Natronlauge etwa 4% mehr gelöst werden konnte, als im Faseranteil. Die Beweiskraft dieses Resultats wird jedoch dadurch ziemlich abgeschwächt, daß

1.) im Parenchym-Anteil durch Verzuckerung mit Diastase eine wesentliche Menge Stärke festgestellt werden konnte, die sicher zum Teil in 5%iger Natronlauge löslich ist. (Nach Abzug der Stärke beträgt das Verhältnis von Cellulose zu s.l.Xylan 2,88:1),
2.) der Rückstand nach Behandlung mit 5%iger Natronlauge noch über 7% Pentosan enthält (s.S.22: Cellulose nach Schmidt enthielt 2% scheinbaren Pentosangehalt.),
3.) sich auch bei Berücksichtigung eines Mittelwertes aus Parenchym- und Faseranteil (23,84% Parenchym-Anteil, darin 26,51% s.l.Xylan, 76,16% Faseranteil, darin 22,66% s.l.Xylan), nur ein Verhältnis von 2,65:1 ausrechnen läßt. Alles dies deutet darauf hin, daß hier wahrscheinlich infolge des Aufschlusses mit Chlor und Ammoniak andere Verhältnisse vorlagen, als bei E.Schmidt, dessen Befunde an 2- und an 70-jährigem Buchenholz inzwischen von anderer Seite bestätigt werden konnten.1) Aus M.Lüdtkes

1) R.Runkel, G.Lange Cell. 12, 185(1931).

Ergebnissen kann also solange nichts für oder gegen das Auftreten von ganzzahligen Beziehungen geschlossen werden, ehe auch andere einfach zusammengesetzte Materialien daraufhin untersucht worden sind. Eine Wiederholung stöchiometrischer Mengenverhältnisse auch bei anderen Holzarten würde einen Zufall im Falle des Buchenholzes ziemlich ausschließen. In vorliegender Arbeit wurde deshalb an Pflaumenkernschalen, auf deren Eignung zu solchen Versuchen schon in der Einleitung hingewiesen worden ist, eine Klärung all dieser Verhältnisse auf breitester Grundlage versucht. Zunächst wurde im Jahre 1933 bei schlesischen Pflaumen die allgemeine Zusammensetzung der Kernschalen festgestellt. Bei der Behandlung der Skelettsubstanz, die nach E. Schmidt im Einstufenverfahren hergestellt wurde, mit 0,2- und 5%iger Kochsalz enthaltender Lauge zeigte sich, daß hier hinsichtlich der Art der Hemicellulosen dieselben Verhältnisse wie beim Buchenholz vorlagen, nur betrug das Verhältnis von Xylan zu Cellulose nicht 1:3, sondern genau 1:2.

Zeitliche Veränderungen der Mengenverhältnisse zwischen den Holzbestandteilen während des Wachstums.

Um zu sehen, ob es während des Wachstums konstant blieb, wurden im Jahre 1934 von ein und demselben Pflaumenbaum von Woche zu Woche bis zur Reife Proben genommen und diese einzeln analysiert. Da sich herausstellte, daß die Unterschiede der einzelnen Proben zu gering waren, wurde im Jahre 1935 mit der Probenahme von demselben Baum so zeitig begonnen, als sich überhaupt die Kerne vom Fruchtfleisch abtrennen ließen. Un-

gewollt ist so der Einfluß der Witterung, die in den 3 Jahren sehr verschieden war, mit in die Ergebnisse einbezogen worden. Um eventuelle genetische Beziehungen zwischen einzelnen Holzkomponenten besser sichtbar zu machen, sind alle Ergebnisse des Versuchsteils auf Prozent Ausgangsholz umgerechnet und in einer großen Tabelle zusammengefaßt worden. Da hinsichtlich des Entwicklungsstadiums das Ausgangsmaterial der Jahre 1935 vor dem der Jahre 1934 und 1933 steht, ist auch die Anordnung in der Tabelle 1935, 1934, 1933 (Tabelle 3).

Man sieht in Spalte 1, daß das Gewicht einer Kernschale zunächst während 3 Wochen bis zu einem konstanten Wert von rd. 0,67 g ansteigt, der erst 4 Wochen vor dem Reifwerden der Pflaume erreicht wird. Von da an werden also alle Veränderungen innerhalb der Kernschale ohne Zuführung irgend welcher Stoffe von außen vor sich gehen. Der Ligningehalt steigt bis zu demselben Zeitpunkt sehr stark, später schwächer, aber gleichmäßig an. Parallel dazu geht eine Zunahme des Methoxylgehalts und eine Abnahme des Pentosan nach Tollens. Der Acetylgehalt des Holzes geht parallel dem s.l. Xylan und der Cellulose, d.h. er bleibt ziemlich konstant. (Einzelne Werte vom 11.6. und 18.6. 35 von Lignin, Acetyl, Methoxyl und Pentosan fehlen wegen Mangel an Ausgangsmaterial). Aufschlussreicher für die zur Entscheidung stehende Frage ist die Betrachtung der folgenden Spalten. Zunächst fällt auf, daß die absolute Menge Skelettsubstanz in jedem Jahre verschieden hoch ist, daß sie in ihrer Entwicklung ein Maximum durchläuft (1935) und von da an ähnlich wie der Pentosangehalt nach Tollens abzusinken beginnt. Worauf die Ausbildung des Maximums

Tabelle 3

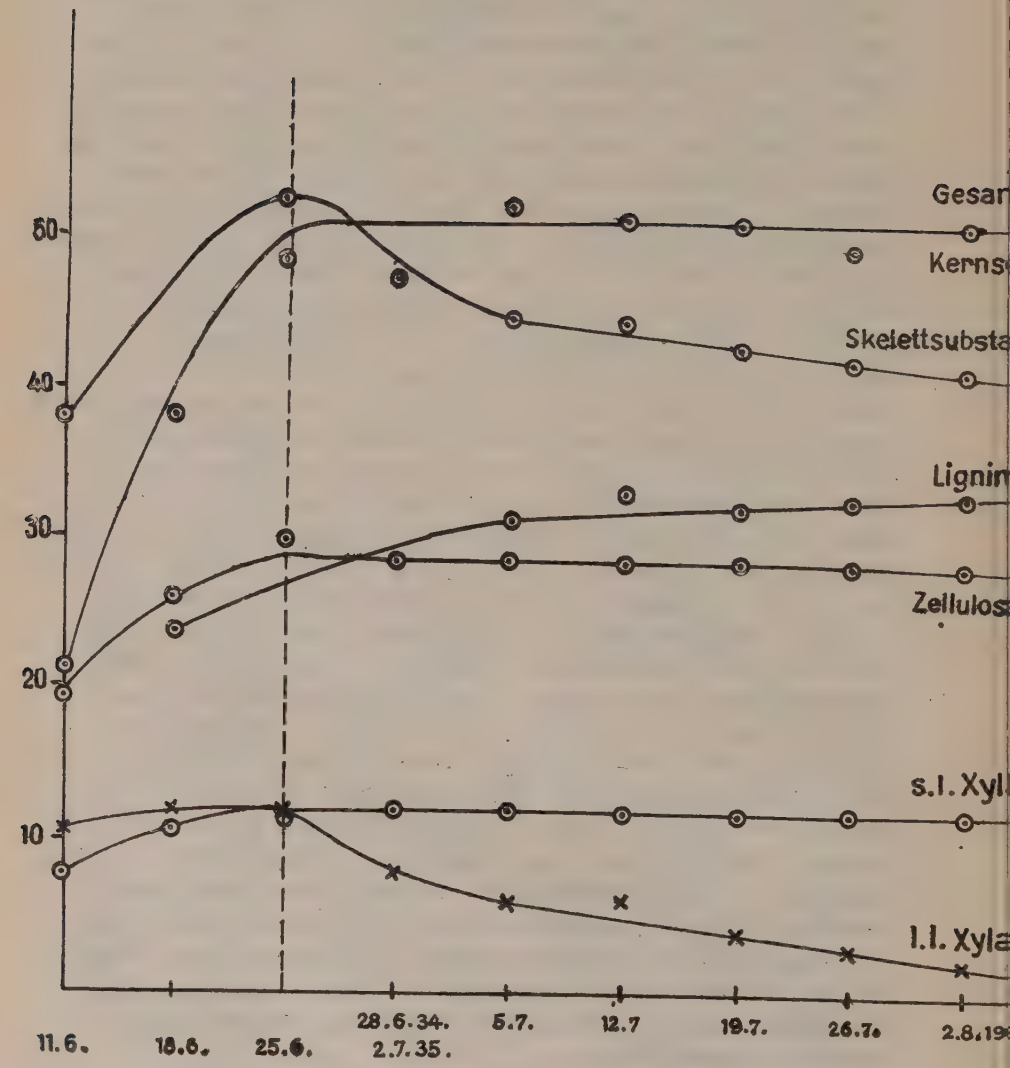
Pflaumenkern-schalen vom		1935 11.6.	18.6.	25.6.	2.7.	1934 27.6.	5.7.	12.7.	19.7.	26.7.	2.8.	1933
Durchschnittsgewicht einer Kernschale	g	0,28	0,49	0,65	0,66	0,65	0,70	0,69	0,69	0,66	0,68	—
Lignin n. Willstätter	%	—	23,96	25,30	30,38	30,10	29,95	31,80	31,35	32,40	32,95	32,60
Methoxyl	%	—	—	6,68	8,96	7,20	7,59	7,96	7,97	7,89	7,92	8,63
Pentosan n. Tollens	%	—	—	—	—	35,97	35,15	34,60	34,63	34,19	31,68	27,10
Acetyl	%	—	5,69	5,59	5,80	5,63	5,82	5,84	6,52	—	5,83	—
Skelettsubstanz	%	38,19	47,69	52,27	47,28	63,83	60,52	60,32	59,72	58,11	57,07	53,70
s. l. Xylan	%	7,88	10,53	11,76	11,64	12,21	11,55	11,45	11,44	11,57	11,43	11,44
Cellulose	%	19,91	25,73	29,34	28,54	29,43	28,40	28,01	28,61	28,18	27,87	27,60
l. l. Xylan	%	10,39	11,42	11,61	7,09	22,17	20,56	20,85	19,67	18,36	17,76	15,04
Cellulose . 132 / s. l. Xylan . 162		2,06	1,99	2,03	2,00	1,97	2,00	1,99	2,03	1,98	1,99	1,99

zurückzuführen ist, zeigt sich bei der Aufteilung der Skelettsubstanz in ihre verschiedenen Komponenten,das s.l.,l.l.Xylan und die Cellulose.Der s.l.Xylan und Cellulosegehalt wachsen bis zu einem Zeitpunkt, der ungefähr mit dem Konstantwerden des Samenschalengewichts zusammenfällt und erreicht dann in jedem Jahr denselben konstanten Wert von 11,7% s.l.Xylan und 28,6% Cellulose. Die jährlich verschiedene Menge Skelettsubstanz und ihr Maximum können also nur auf Änderungen im l.l.Xylangehalt zurückzuführen sein. Dieser zeigt in der ersten Woche eine geringfügige Zunahme,nimmt dann aber während der ganzen folgenden Versuchsdauer ab und verursacht so das Maximum. Im Jahre 1935 beträgt die Menge l.l.Xylan bei reifen Pflaumen weniger als 7,1%, im Jahre 1934 17,7% und im Jahre 1933 15,1%. Der Witterungseinfluß macht sich also nur in der Menge des l.l.Xylans bemerkbar.Das wichtigste Ergebnis besteht jedoch in dem Konstantbleiben des Verhältnisses von s.l. Xylan zu Cellulose,wie 1:2 in jedem Zeitpunkt der Entwicklung des Pflaumenkerns von der frühesten bis zur spätesten Probe. Erweitert wurden diese Ergebnisse noch durch andere Arbeiten im hiesigen Institut 1),die ergaben, daß zwischen denselben Komponenten in den Samenschalen von Walnüssen,Kirschen und kalifornischen Pflaumen ein Verhältnis von 1:3 herrscht. Auch wurden die Angaben von E.Schmidt für das Buchenholz erneut bestätigt.

Besonders anschaulich wird die Entwicklung der Samenschalen durch eine graphische Darstellung. Dazu wurde angenommen, daß am 2.7.35 derselbe Zustand erreicht war,

- - - - - -

1) Diss.J.Pfirschke,T.H.Breslau,1936.


Gesar
Kerns
Skelettsubsta
Lignin
Zellulos
s.l. Xyl
l.l. Xyla
60
40
30
20
10
11.6.
18.6.
25.6.
28.6.34.
2.7.35.
5.7.
12.7
19.7.
26.7.
2.8.19

wie am 27.6.34 (derselbe Ligningehalt, Konstanz von Cellulose und s.l.Xylan). Auch konnten beim 1.l.Xylan und der Skelettsubstanz nicht die absoluten Mengen, sondern nur die relativen Ab- und Zunahmen berücksichtigt werden (wegen der jährlich verschiedenen Mengen). Man kann deutlich 2 Entwicklungsperioden unterscheiden: Eine Periode allgemeinen Wachstums, in der sich alle Komponenten vermehren. Sie erreicht mit dem Konstantwerden des Gesamtgewichts der Kernschalen, der Cellulose und des s.l. Xylans ihr Ende. Die zweite Periode wird charakterisiert 1) durch eine Zunahme des Ligningehalts und eine Abnahme des 1.l. Xylans.

Stellungnahme zu bisherigen theoretischen Anschauungen auf Grund der eigenen Resultate.

Die Ansicht M.Lüdtkes, daß es sich bei den im Buchenholz aufgefundenen stöchiometrischen Verhältnissen um Zufall handelt, trifft also nicht zu. Daß es bisher nicht gelang, solche Beziehungen aufzufinden, lag lediglich an der Anwesenheit von anderen Kohlehydraten, wie Mannan, Galaktan, Stärke, außer Xylan, die wegen der ungefähr gleichen Löslichkeit eine quantitative Bestimmung und Trennung verhinderten. Seine Auffassung 2), daß die einzelnen Substanzen der Zellwand "organisiert gelagert, mit zunehmendem Alter Veränderungen unter-

- - - - - -

1) Vergl.A.G.Norman: J.Agric.Sci.23, 216-27 (1933), Wöchentliche Untersuchungen wachsender Gerstenpflanzen hatten ein ähnliches Ergebnis.
2) M.Lüdtke: Biochem.Z.233, 15 (1931)

worfen und auch gegenüber Ernährung und Außenfaktoren nicht unbeeinflußbar sind", muß eingeschränkt werden, indem man bestimmte Bestandteile zu Gruppen zusammenfaßt, innerhalb derer immer dieselbe Zusammensetzung herrscht, die charakteristisch für die betreffende Pflanzenart ist. Welcher Art der Zusammenhalt in diesen Gruppen ist, kann noch nicht entschieden werden. An eine esterartige Verknüpfung, die sich nur auf eine Säuretitration stützt, kann man nicht glauben, da Carboxylgruppen auch durch die Behandlung mit ClO_2 entstehen können Anm.2) S.31. Auch ist noch keines der von E.Schmidt angenommenen Polyuronoide in Substanz gefaßt worden. Eine Erklärung für das Vorhandensein eines ganzzahligen Verhältnisses innerhalb dieser Substanzgruppen liefert die Vorstellung, daß die einzelnen Komponenten der Gruppen Endprodukte ein und derselben Reaktion sind Etwa

$$A.\ CO_2 + B.H_2O \rightarrow \qquad C.HCOH \rightarrow$$

$$D.\ (C_5H_8O_4)_x + E.(C_6H_{10}O_5)_y$$

Dabei können sie im stöchiometrischen Verhältnis stehen, ohne daß zwischen ihnen chemische Bindung auftritt. Diese Anschauung vertritt P.Klason, nur möchte er alle Holzkomponenten, auch das Lignin, in diese eine Reaktion einbezogen wissen. 1) Entsprechend seiner Auffassung von dem Aufbau der Zellmembran glaubt M.Lüdtke natürlich 2), daß Cellulose und Xylan die Endprodukte zweier verschiedener Reaktionen sind, die

- - - - - -

1) P.Klason B.69,676(1936);Svensk pappers-Tidn.37,302 (1934). C.1934,II,1939.
2) Biochem.Z.233,1 (1933)

parallel nebeneinander verlaufen und sich einander nicht beeinflussen. Die Auffindung von Substanzen in jungen Weizenhalmen, die bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren, Glukose und Xylose ergaben, leichter löslich waren und in Kupferoxydammoniak niedriger drehten, als Cellulose und Xylan, bestärkte ihn in dieser Annahme, weil er glaubte, in diesen Stoffen "Interxylane und Intercellulosen", Zwischenprodukte obengenannter Reaktionen gefaßt zu haben. Ganz abgesehen davon, daß das konstante Verhältnis zwischen Cellulose und s.l.Xylan eine solche Bildungsweise unmöglich erscheinen läßt, müßten sich solche Zwischenprodukte vorstehender Eigenschaften 1) im Falle der Kernschalen der Pflaume vor allem in dem leicht löslichen Anteil der Skelettsubstanz aufhalten. Aus vorseitiger Tabelle kann man auf keine Art und Weise eine Bildung von Cellulose und s.l.Xylan aus dem l.l.Xylan herauslesen; denn während das l.l.Xylan langsam verschwindet, bleibt der Cellulose- und Xylangehalt vollkommen konstant. Die Aufstellung solcher polymer homologer Reihen wie

Glukose → Amyloid → Intercellulose → Lichenin
→ Cellulose

Mannose → Mannan A → Mannan B
Xylose → Interxylan (l.l.Xylan) → Xylan B
(s.l.Xylan)

dürfte wohl also etwas verfrüht sein. Wenn man solche genetische Beziehungen zwischen Bestandteilen der Zellwand überhaupt diskutieren will, so zwischen dem l.l.Xylan und dem Lignin. In der Tat sieht man, daß das

- - - - - -

1) Diss.J.Pfirschke, l.l.Xylan niedrigeren Drehwert als s.l.Xylan.

l.l.Xylan um ungefähr denselben Betrag abnimmt, um den das Lignin wächst.

D. Einheitlichkeit der untersuchten s.l.Xylane aus Buchenholz, Walnüssen und Kernschalen von Kirschen und Pflaumen.

Etwas, was der Tatsache eines ganzzahligen Verhältnisses zwischen s.l.Xylan und Cellulose entgegen gehalten wird, ist die Behauptung, daß es sich beim s.l.Xylan trotz der vorstehend wiedergegebenen Löslichkeitskurve der Skelettsubstanz nicht um eine einheitliche Substanz handelte.1) Eine günstige Gelegenheit, dies nachzuprüfen, lag bei dieser Arbeit vor, da die verschiedensten Skelettsubstanzen, in denen überall ganzzahlige Beziehungen vorlagen, zur Verfügung standen. Gelang es, die Einheitlichkeit und Identität der aus ihnen hergestellten Xylane zu beweisen, so konnten gleichzeitig die einander widersprechenden Angaben der Literatur über das Xylan geklärt werden. Zur Herstellung der Xylane wurden Skelettsubstanzen von Buchenholz und Walnuss-Kirschkern- und Pflaumenkernschalen, die nach dem Einstufen-Verfahren von E.Schmidt gewonnen waren, benutzt. Man verfuhr dabei anders, als nach den Vorschriften der Literatur. Nach ihnen isoliert man zunächst eine Natriumverbindung und setzt aus ihr durch alkoholische Essigsäure das Xylan in Freiheit. Man erhält so zwar leicht ziemlich aschefreie Xylane. Sie

---

1) M.Lüdtke: Biochem.Z. 268, 372 (1934); 273, 1, (1931)

lösen sich jedoch im Gegensatz zu dem nativen Xylan schon leicht in Wasser und lassen sich durch Alkoholzusatz nicht mehr fällen. Dieses Verhalten wurde zuerst von G.Butter 1) gefunden und wird auch von ihm noch weiter untersucht. Es ist wahrscheinlich auf eine Veränderung des Xylans durch die alkoholische Essigsäure zurückzuführen. Da zur Herstellung größerer Mengen Xylan nach dieser Vorschrift sehr viel Alkohol nötig ist, wurde in dieser Arbeit von Anfang an das Xylan durch Neutralisation der alkalischen Lösung mit 2 n HCl (schon hierbei eine Abscheidung von Xylan), Eindampfen bei 40° im Vakuum, Dialyse und Ausflocken der anfallenden Xylanaufschlemmung mit Alkohol gewonnen. Es war unlöslich in Wasser und löste sich erst in verdünnteren Natronlaugen. Die präparative Ausbeute aus etwa 200 g Pflaumenholz betrug 10,4% s.l.Xylan, während sich 11,7% durch 5%ige Natronlauge extrahieren lassen. Unter Berücksichtigung unvermeidbarer Verluste bei der Aufarbeitung kann man also annehmen, daß alles Xylan, das durch 5%ige kochsalzhaltige Natronlauge lösbar ist, auch in Substanz gefaßt worden ist. Die spezifischen Drehungen der aschefreien elektrodialysierten Xylane aus Buchenholz, schlesischen Sauerkirschen, schlesischen Pflaumen 1933 und Walnusschalen in 2 n NaOH war innerhalb der Fehlergrenzen konstant, im Mittel $[\alpha]_D^{20}$ = -93,0°. Diese Werte änderten sich auch nicht durch Umfällung des Xylans aus Natronlauge. Gemeinsam mit dem quantitativen Resultat der präparativen Ausbeute ergibt

- - - - - -

1) Diss.G.Butter,T.H.Breslau.

sich hieraus mit ziemlicher Sicherheit, daß die angeführten Holzarten ein und dasselbe einheitliche s.l.Xylan enthalten.

Um diesen Befund noch zu erhärten, wurden getrennt aus den einzelnen Xylanen die Dimethylxylane durch Methylierung mit Dimethylsulfat gewonnen. Sie besaßen sowohl im $CHCl_3$ wie in Methanol-Benzol 1:1 übereinstimmende spezifische Drehungen, die innerhalb der Ablesefehler konstant waren. Sie betrugen

$[\alpha]_D^{20}(CHCl_3) = -73,75^\circ$, $[\alpha]_D^{20}(CH_3OH\text{-}C_6H_6) = -130,87^\circ$.

Trotzdem das Xylan aus Pflaumenkernschalen sorgfältig aus Methanol-Benzol fraktioniert worden war, gab die letzte von 6 Fraktionen den gleichen Drehwert, wie die anderen nur umgefällten Xylane. An der Identität und Einheitlichkeit der untersuchten Xylane und demnach auch an der Realität der aufgefundenen ganzzahligen Beziehungen zwischen diesem Xylan und der Cellulose ist also jetzt kein Zweifel mehr möglich. Wie fällt nun der Vergleich dieses Xylans mit den in der Literatur beschriebenen aus?

Vergleich der Xylane mit anderen in der Literatur beschriebenen.

Im Folgenden sind die Daten von verschiedenen Xylanen gegenübergestellt:

$[\alpha]_D^{20} = -87,44^\circ$ (2 n NaOH) Xylan aus Fichtenzellstoff 1),

$[\alpha]_D^{20} = -80,00\text{-}83,86^\circ$ (1%ige Natronlauge Xylan A und

---

1) K.Hess A 466,17 (1927).-

$[\alpha]_D^{20}$ = -79,2 (1%iger Natronlauge) Xylan B aus Maiskeimlingen 1),

$[\alpha]_D^{22}$ = -109,5 (2,5%iger NaOH Xylan aus Espartocellulose 2)

$[\alpha]_D^{20}$ = -93,5 (8% NaOH) s.l.Xylan aus Kirschkernen

$[\alpha]_D^{20}$ = -80,6 (2,7% NaOH) s.Xylan aus Kirschkernen

$[\alpha]_D^{20}$ = -92,2 (10,87%ige NaOH) Xylan aus Kirschkernen

Die spezifische Drehung des Xylans wächst zunächst mit dem Alkaligehalt und wird dann bei höheren Laugenkonzentrationen unabhängig davon. Direkt vergleichbar mit den Werten des Xylans aus Kirschkernschalen ist nur der erste Wert, da er der einzige ist, der von einem Xylan stammt, das nicht mit alkoholischer Essigsäure in Berührung war. Bei allen außer Xylan A aber ist außerdem zu berücksichtigen, daß die Xylane durch Extraktion von Zellstoffen mit 8-10%iger Natronlauge erhalten wurden. Bei dieser Laugekonzentration ist jedoch (s.S.23)bereits ein gewisser Teil der Cellulose löslich und es ist fraglich, ob sie sich durch Umfällen aus Kupferoxydammoniak entfernen läßt. Xylan A ist durch Extraktion mit 5%iger Natronlauge ohne Kochsalzzusatz erhalten, ausserdem kann es auch die in 0,2%iger Lauge löslichen Bestandteile, soweit sie

---

1) K.P.Link: A.Soc.51,2506 (1929)
2) H.A.Hampton, W.N.Haworth,E.L.Hirst: Soc. 1929,1739.

nicht durch das Umfällen aus Kupraminlösung verschwunden sind, enthalten.Ein durch Dipl.-Ing.Butter aus der Natriumverbindung durch alkoholische Essigsäure dargestelltes Xylan aus Pflaumenkernschalen hatte folgende spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = -87,5°. Man erkennt, daß durch die Veränderung, die die alkoholische Essigsäure hervorruft, das Drehungsvermögen sinkt. Berücksichtigt man diese Umstände, so besteht eine ziemliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Xylan aus Fichtenzellstoff und Maiskeimlingen identisch mit dem s.l.Xylan dieser Arbeit ist.

Vollkommen anders scheint das Xylan aus Espartocellstoff aufgebaut zu sein.Dies zeigt auch der Drehwert des betreffenden Dimethylxylans

$[\alpha]_D^{20}$ = -98,3 ($CHCl_3$)[1] Dimethylxylan aus Espartocell

$[\alpha]_D^{20}$ = -73,7 (" ") Dimethyl-s.l.Xylan a.Samenschalen.

E. Struktur des Xylans.

In der eben zitierten Arbeit von Haworth gelang es ihm, nachzuweisen, daß im Xylan etwa 6% l.Arabinofuranose vorhanden ist. In der Meinung, daß darauf die Verschiedenheit der beiden Xylane beruht,wurde auch das Xylan aus den Kernschalen auf einen eventuellen Arabinosegehalt geprüft.

Haworth war die Arabinosebestimmung im Xylan des Espartocellstoffs hauptsäch-

1) W.H.Haworth,E.L.Hirst,Elise Oliver J.1934,1917.

lich deshalb geglückt, weil er sich auf sehr große Mengen von Xylan stützen konnte, die uns nicht zur Verfügung standen. Es wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen, zu dem folgender Gedankengang führte. Bei der Alkoholyse werden die Zuckerbausteine des Xylans in leicht kristallisierende Methylglykoside übergeführt. Gelingt es nun, Xylose, die ja in überwiegender Menge vorhanden sein muss, als Methylxylosid kristallin zu erhalten und abzutrennen, so muß das übrig bleibende Glykosidgemisch wesentlich angereichert an Methylarabinosid sein. Nach seiner Hydrolyse muß also jetzt die Arabinose leichter in irgend ein kristallines Derivat zu überführen sein. Es zeigte sich, daß diese Ueberlegung richtig war. Aus 5 g s l. Xylan wurden 0,69 g Diphenylmethan-Dimethyldihydrazon der Arabinose erhalten. Darin sind 0,398 g und 7,95% des Xylans als Arabinose enthalten.

Das Diphenylmethan-Dimethyldihydrazin ist als spezifisches Reagenz auf Arabinose, Mannose und Rhamnose von I.v.Braun 1) gefunden worden. Mit Xylose, Glukose bildet es keine unlöslichen Verbindungen. Durch geringe Variation der Versuchsbedingungen bei der Umfällung gelang es auch, was I.v. Braun bei der Arabinose nicht erreicht hatte, das Hydrazon kristallin zu gewinnen.

Die Verwendung von Arabinose zum Aufbau des Xylans scheint also in der Natur ein allgemeines Prinzip zu sein. Die Verschiedenheit von Xylanen könnte deshalb durch Variation der Anzahl Arabinose-Bausteine bedingt sein.

- - - - - -

1) B 43 1502 (1918)

Mengenverhältnis von Arabinose zu Xylose im s.l. Xylan.

Im folgenden wurde versucht, die Menge Arabinose, die in den in dieser Arbeit untersuchten Xylanen vorhanden ist, quantitativ zu berechnen. Um eine Ausgangslösung, die Arabinose und Xylose in demselben Verhältnis wie das Xylan enthält, zu gewinnen, wurde Xylan mit 5%iger Schwefelsäure hydrolysiert. Auf diese Weise bleiben im Rückstand noch etwa 3% ungelöst. Dennoch wurde nicht nach der Vorschrift gearbeitet, nach der man zunächst bei gewöhnlicher Temperatur in 72%iger Schwefelsäure löst und dann in der Wärme in verdünnter Schwefelsäure die Hydrolyse vollendet, um eine unterschiedliche Verharzung von Arabinose und Xylose, die ihr gegenseitiges Mengenverhältnis verschieben könnte, zu vermeiden. Das entsäuerte Hydrolysat, das ohne Behandlung mit A-Kohle nur ganz schwach gelblich war, wurde durch Eindampfen auf ein bestimmtes Volumen gebracht und polarisiert. Der abgelesene Winkel α setzt sich aus 2 Winkeln zusammen, verursacht durch eine bestimmte Konzentration Arabinose c_A und Xylose c_X:

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} \text{ (Xylose)} \cdot 2\, c_X}{100} + \frac{[\alpha]_D^{20} \text{ (Arab.)} \cdot 2\, c_A}{100} \quad \text{(1a)}$$

Setzt man anstelle von α

$$= \frac{[\alpha]_D^{20} \text{ (Xylose)} \cdot 2\, X_D}{100}, \text{ wo } X_D$$

die Menge Xylose bedeutet, die unter der Annahme berechnet wurde, daß keine Arabinose vorhanden, also $c_A = 0$ ist, so nimmt Gleichung 1a folgende Form an:

$$c_X + \frac{c_A \cdot [\alpha]_D^{20}\ (\text{Arabinose})}{[\alpha]_D^{20}\ (\text{Xylose})} - X_D = 0.$$

Führt man noch A_D, d.h. die aus α berechnete Menge Arabinose für $c_X = 0$ ein, so erhält man wegen folgender Beziehung

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{[\alpha]_D^{20}\ (\text{Xylose}) \cdot 2\, X_D}{100} \\ \alpha &= \frac{[\alpha]_D^{20}\ (\text{Arabinose}) \cdot 2\, A_D}{100} \end{aligned}\right\}$$

$$\frac{[\alpha]_D^{20}\ (\text{Xylose})}{[\alpha]_D^{20}\ (\text{Arabinose})} = \frac{A_D}{X_D}$$

Gleichung I:

$$c_x + c_A \frac{X_D}{A_D} - X_D = 0.$$

Dies bedeutet graphisch dargestellt eine Gerade mit den Ordinaten- und Abszissen-Abschnitten X_D und A_D, auf der sämtliche Werte für c_X und c_A liegen, die einem bestimmten Drehungswinkel α entsprechen (Fig.4).

Um die tatsächlich in der Lösung vorliegende Menge Arabinose und Xylose zu erhalten, muss man eine zweite Methode zu Hilfe nehmen. Dazu diente die Bestimmung des Reduktionswertes nach Bertrand.1) Jedem

1) Handbuch d.biologischen Arbeitsmethoden Abt.I,Teil 5,Heft 1,S.174.

Reduktionswert entspricht eine bestimmte, aber je nach der Zuckerart verschiedene Menge Zucker, die nach der Bertrand'schen Tabelle berechnet wird. Dem Reduktionswert, derselben Lösung, die vorhin polarisiert wurde, sollen in gleichem Maßstabe berechnete Konzentrationen X_B und A_B für 100% Xylose und 100% Arabinose entsprechen. Trägt man diese Werte auf der Ordinate und Abszisse des Koordinatensystems ab und verbindet die beiden Endpunkte miteinander, so liegen auf der entstandenen Geraden von der Gleichung II:

$$c_X + c_A \cdot \frac{X_B}{A_B} - X_B = 0$$

sämtliche Werte der Arabinose- und Xylose-Konzentrationen, die in der Lösung gemäß dem Reduktionswert nach Bertrand auftreten können. Berechnet man für den Schnittpunkt der beiden Geraden I und II die Koordinaten c_X und c_A, so hat man damit das Verhältnis der Arabinose- und Xylose-Konzentration, das tatsächlich in der untersuchten Lösung vorliegt.

Bei der Berechnung der einzelnen c_A- und c_X-Werte für verschiedene Hydrolysen-Lösungen kam es zustatten, daß $\frac{X_B}{A_B}$ konstant blieb. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man für verschiedene Cu-Werte die entsprechenden Arabinose- und Xylose-Mengen in der Bertrand'schen Tabelle aufsucht. Immer ist ihr Quotient 1,0577. Anders ausgedrückt heißt das, daß die Geraden II bei Änderung des Reduktionswertes nur eine Parallel-Verschiebung erleiden.

Im folgenden kurz die Berechnung des Schnittpunktes der beiden Geraden:

I. $c_X + \frac{X_D}{A_D} \cdot c_A - X_D = 0;$

$$c_X = X_D - c_A \frac{X_D}{A_D} \; ; \; c_A = \frac{X_D - c_X}{\frac{X_D}{A_D}}$$

II. $c_X + \frac{X_B}{A_B} \cdot c_A - X_B = 0;$

$$c_X = X_B - c_A \frac{X_B}{A_B} \; ; \; c_A = \frac{X_B - c_X}{X_B/A_B}$$

$$X_D - c_A \frac{X_D}{A_D} = X_B - c_A \frac{X_B}{A_B}; \quad \frac{X_D - c_X}{X_D/A_D} = \frac{X_B - c_X}{X_B/A_B}$$

$$c_A = \frac{X_D - X_B}{X_D/A_D - X_B/A_B} \; ; \; c_X = \frac{X_D/A_D \cdot X_B - X_B/A_B \cdot X_D}{X_D/A_D - X_B/A_B}$$

$$\frac{c_X}{c_A} = \frac{X_D/A_D \cdot X_B - X_B/A_B \cdot X_D}{X_D - X_B},$$ oder in der Form, die im experimentellen Teil angegeben ist:

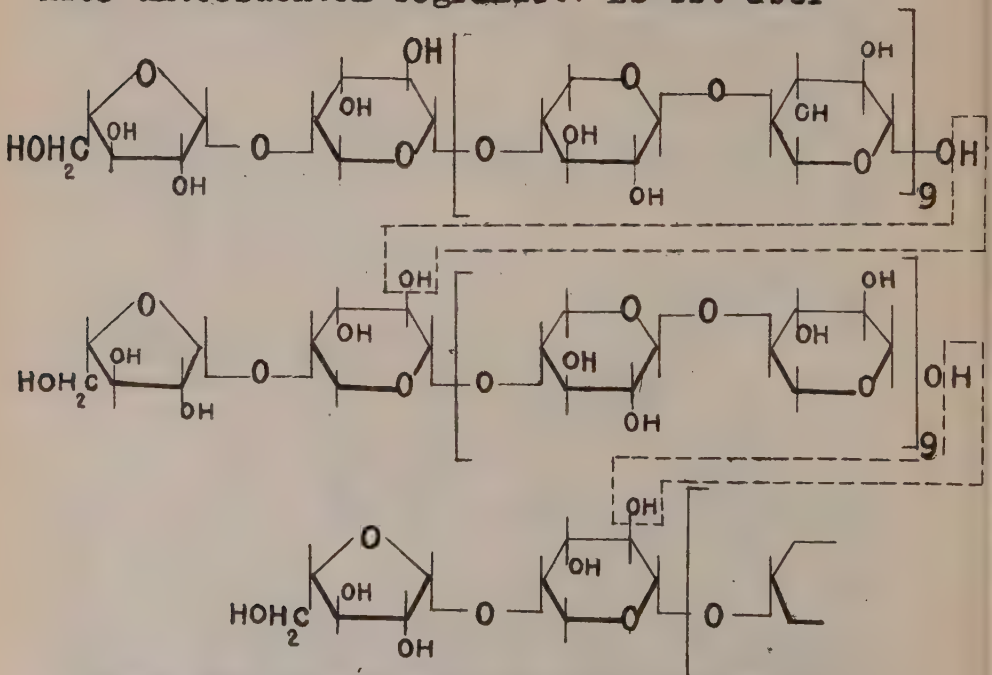
$$\frac{c_X}{c_A} = \frac{X_D/A_D \cdot X_B - (X_B/A_B \cdot X_B + X_B/A_B \cdot (X_D - X_B))}{X_D - X_B}$$

$$\frac{c_X}{c_A} = \frac{(X_D/A_D - X_B/A_B) \cdot X_B}{X_D - X_B} \; \frac{X_B}{A_B}$$

==========

Aus den nach vorstehendem Verfahren ausgerechneten Zahlen im Versuchsteil sieht man, daß das auf diese Art ermittelte Verhältnis Xylose zu Arabinose in Pflaumen-,

Kirschkernen, Buchenholz und Walnussschalen zwischen 7,5 und 8,5:1 schwankt. Auch wenn man annimmt, dass der gesamte bei der Hydrolyse verbliebene Rückstand von höchstens 5% des Xylans Xylose ist, ändert sich der Wert nur auf 9:1. Dem Wert 8:1 entspricht 11% Arabinose, während als Diphenylmethan-Dimethyldihydrazon 8% gewonnen wurde. Haworth findet auf Grund einer präparativen Ausbeute an Trimethylarabinosid aus den Alkoholysenprodukten des Dimethylxylans der Espartocellulose 6% und schätzt daraus, daß auf 18-20 Xylosebausteine ein Arabinosebaustein kommt. Nimmt man an, daß Haworth alle Arabinose erfaßt hat, so wäre die Verschiedenheit seines Xylans mit dem hier untersuchten begründet. Es ist aber



Formel des Xylans aus Esparto-Zellstoff. Nach Haworth. J.1934,1917.

auch möglich, daß nicht alle Arabinosebausteine als Endgruppen vorhanden sind und daher nach Methylierung und Alkoholyse nicht nur Trimethylmethylarabinosid, sondern auch Dimethylmethylarabinosid liefern, das Harworth nicht durch Destillation vom Dimethylmethylxylosid trennen konnte. Die Klärung dieser Frage muß also noch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

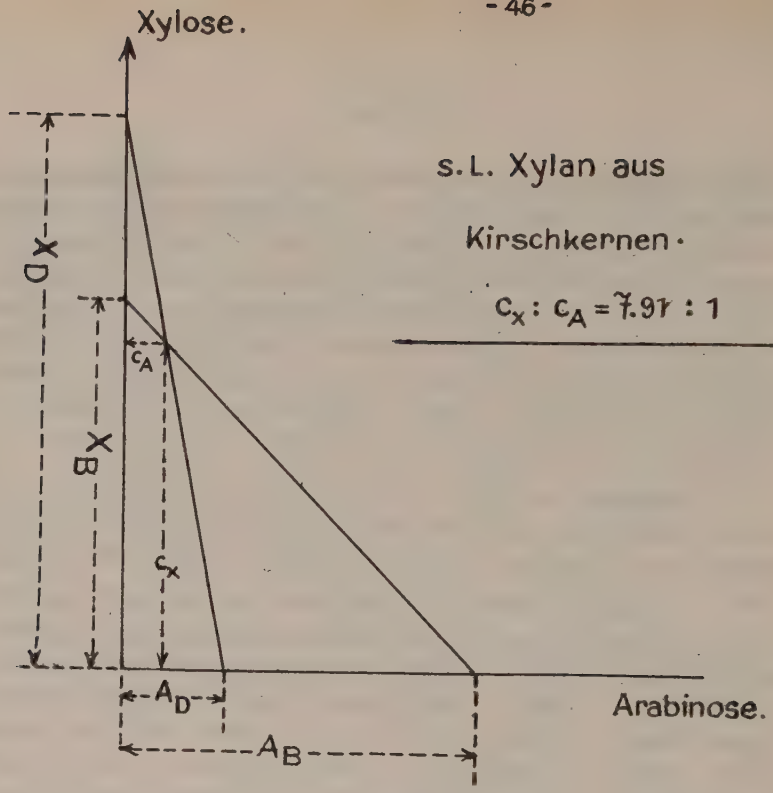
Erneut gibt sich jedoch nochmals, daß auch bei der Hydrolyse alle von uns untersuchten Xylane keine Unterschiede zeigen.

Besonders anschaulich wird mit vorstehender Methode auch das im vorigen Kapitel beschriebene Anreicherungsverfahren für Arabinose, wenn man nach der Kristallisation des β-Methylxylosids den Reduktionswert und die spezifische Drehung des hydrolisierten Glukosidgemisches bestimmt. Durch die Kristallisation hat sich das Verhältnis von Arabinose zu Xylose von 1:8 auf 1:2 verschoben (Fig.5).

F. Unterschied der Cellulosen in Abhängigkeit von der Menge an begleitendem s.l. Xylan.

Alkalilöslichkeit.

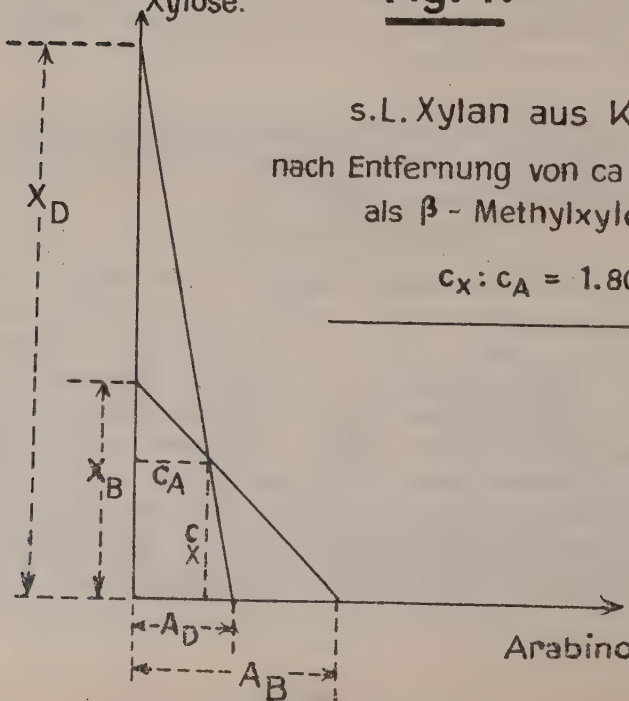
Eine interessante Frage ist jetzt, welche Unterschiede sich im Holz zeigen, wenn einmal das Verhältnis s.l.Xylan zu Cellulose 1:2, ein andermal 1:3 ist. Zunächst wurde die Cellulose der verschiedenen Hölzer daraufhin untersucht. Früher war schon festgestellt worden, daß Cellulose, die durch Extraktion mit 5%iger kochsalzhaltiger Lauge aus Skelettsubstanz dargestellt war, in Kupferoxydammoniak denselben Dreh-



s.L. Xylan aus Kirschkernen.

$c_X : c_A = 7.91 : 1$

Fig. 4.



s.L. Xylan aus Kirschkernen nach Entfernung von ca 70% Xylose als β - Methylxylosid.

$c_X : c_A = 1.80 : 1$.

Fig. 5.

wert gab, den Hess für reine Cellulose angibt.1) Dies war nicht weiter verwunderlich, da alle mehr oder weniger abgebauten Cellulosen diesen selben Wert ergeben. Unterschiede pflegen sich jedoch in der Viskosität von Celluloselösungen und in der Löslichkeit der Cellulose in Natronlaugen höherer Konzentration zu zeigen. Als Standardmethode zur Feststellung der Alkalilöslichkeit gilt die Bestimmung der α-Cellulose, d.i. der Anteil, der unlöslich in 17,5%iger Natronlauge ist. Das Verfahren wurde etwas modifiziert und gleichmäßig auf Cell.aus schles. Pflaumenkernen, Kirschkernen, Walnußschalen, kalifornischen Pflaumenkernen und Buchenholz angewandt. Es zeigte sich, daß alle Cellulosen, die aus Holz mit der Beziehung 1:3 von s.l. Xylan zu Cellulose stammten, ca.90% α-Cellulosegehalt besaßen. Dies waren alle Cellulosen, außer der aus schlesischen Pflaumenkernen, die mit dem Verhältnis 1:2 nur 80% α-Cellulose aufwies.

Viskosität.

Wie nicht anders zu erwarten, schwankt auch die Viskosität von 0,5%igen Cellulose Cupramin-Lösungen aus denselben Cellulosen nur zwischen 4,7 und 4,8 c_p, während sich bei schlesischen Pflaumenkernen eine Viskosität von 3,64 c_p der Celluloselösung ergab.

Bemerkenswert ist an diesen Resultaten der Unterschied zwischen den Cellulosen aus

- - - - - -

1) Diss. J.Pfirschke.

kalifornischen und schlesischen Pflaumenkernen, 2 Arten, die äußerlich kaum voneinander zu unterscheiden sind. Er zeigt wieder, daß die Beziehung zwischen s.l. Xylan und Cellulose nicht nur rein äußerlicher Natur ist, sondern tiefer gehende Ursachen haben muß.

- - - - - - -

V e r s u c h s t e i l .

A. Vorbehandlung des Ausgangsmaterials.

Isolierung der Pflaumenkernschalen und Änderung ihres Durchschnittsgewichts (Tab.4)

Das Ausgangsmaterial, Kerne aus schlesischen Pflaumen, wurde für die Untersuchung folgendermaßen vorbereitet: Die Kerne wurden von den hartnäckig anhaftenden Resten des Fruchtfleisches durch kurzes Aufkochen in 5%iger Sodalösung befreit und nach dem Trocknen an der Luft sorgfältig von der äußeren Schale getrennt. Die Kernschalen von 11.6.35 wurden auf folgende Art isoliert: Die grüne Pflaume wurde längs der Mitte durchgeschnitten. Der innere Kern ließ sich dann leicht herausnehmen, während die spätere harte Kernschale als Häutchen am Fruchtfleisch haftet, das mit einem Messer abgeschabt werden mußte. Die Kerne der Pflaume vom 18.6.35 waren zwar auch noch weich und elastisch, ließen sich jedoch in ganzen Schalen isolieren.

Tabelle 4.

Pflaumen vom	Gewicht der Pflaume g	Gewicht d.Kerns g	Gewicht der Kernschale g
11.6.35	2,0	-	0,282
18.6. "	2,8	0,35	0,49
25.6. "	3,4	0,83	0,65
2.7. "	3,93	0,79	0,66
27.6.34	5,4	0,82	0,65
5.7. "	6,7	0,87	0,70
12.7. "	9,2	0,86	0,69
19.7. "	10,1	0,85	0,69
26.7. "	12,2	0,89	0,66
2.8. "	12,8	0,86	0,68

Danach wurden die Kernschalen in einer Zerreißmühle bis zu einer Teilchengröße von ca.1 mm^3, die für die präparativen Holzaufschlüsse genügt, zermahlen. Für alle quantitativen Analysen muß man im Diamantmörser solange zerkleinern, bis alles durch ein Sieb von 500 Maschen pro qcm geht. Das erhaltene Pulver wurde dann mit Lösungsmittel E 13 der I.G.Farben 1) extrahiert und an der Luft getrocknet. Für sämtliche Bestimmungen wurde der Wassergehalt des Holzes durch 24stündiges Trocknen bei 100°, 12 mm über Phosphorpentoxyd ermittelt. Er ist je nach der Vorbehandlung verschieden:

Tabelle 5.

Wassergehalt

Wassergehalt von Pflaumenkernen aus dem Jahre 1933.

Substanz g	Trocken-Temp. Kp.von	Wasser g	Wasser %	
2,1146	Toluol	0,2500	11,83)	Teilchen-
2,3005	Wasser	0,2725	11,85)	größe
2,1378	Benzol	0,2500	11,72)	1 mm^3

H_2O-Gehalt der lufttrocknen, ungemahlenen Substanz bei 100°, 12 mm:
7,0130 g Substanz; 0,9733 g Wasser;
13,9% Wasser.

H_2O-Gehalt von feinst gepulvertem Material:
1,6359 g Substanz; 0,1221 g Wasser,
7,45% Wasser.

Die feiner gepulverten Schalen nehmen nur sehr langsam wieder Wasser auf. Nach 24

- - - - - -

1) Gemisch aus Methanol und Methylacetat

Stunden Liegenlassen an der Luft zeigt das zuletzt aufgeführte Material folgenden Wassergehalt: 1,2592 g Substanz; 0,1045 g Wasser, 8,3% Wasser.
Die vollkommen getrockneten Schalenpulver sind stark hygroskopisch. Das fein gepulverte Material erwärmt sich kräftig beim Übergiessen mit Wasser.

Beispiel einer quantitativ durchgeführten Extraktion mit Lösungsmittel E 13:

Tabelle 6.

Material vom	Substanz g	Extrakt g	Extrakt %
27.6.34	9,843	0,288	2,93
5.7. "	8,305	0,251	3,03
12.7. "	9,536	0,204	2,15
19.7. "	9,230	0,222	2,40
26.7. "	8,799	0,182	2,04
2.8. "	10.010	0,230	2,30

Die Extraktionsdauer war 24 Std. Nach weiteren 24 Std. wurde nichts mehr extrahiert. Die Extraktion mit E 13 geht schneller und gründlicher wie die mit Äther und Alkohol.

Material vom 2.8.34. Zwei Tage mit Äther extrahiert: 3,04 g S., 0,009 g und 0,30% Extrakt. Darauf nach dem Trocknen zwei Tage mit Alkohol extrahiert: 2,17 g S., 0,022 g und 1,7% Extrakt. Nach viertägigem Extrahieren wurden also nur 2,0% Extrakt gewonnen.

B. Analytische Ergebnisse mit besonderer Berücksichtigung ihrer Veränderungen beim Wachstum.

Ligninbestimmung.

Die Ligninbestimmung wurde mit hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter-Zechmeister 1) wie folgt ausgeführt: Die fein gepulverten Pflaumenkernschalen wurden in einer Schliffflasche mit einer abgemessenen Menge gewöhnlich konzentrierter Salzsäure versetzt und 1 Std. unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Dann wurde die bei etwa -15° gesättigte konzentrierte Salzsäure in abgemessener Menge zugegeben und die Flasche fest mit einer Ligatur verschlossen. Gibt man sofort hochkonzentrierte Säure hinzu, so tritt vollkommene Verquellung ein und ein großer Teil des Holzes bleibt unangegriffen. Das spezifische Gewicht der Säure wurde gesondert in einer Probe bestimmt, die hochkonzentrierte und gewöhnliche Salzsäure im gleichen Verhältnis enthielt. Nach 24-stündigem Schütteln bei Raumtemperatur wurde mit der 10-fachen Wassermenge verdünnt, 12 Std. stehen gelassen, abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, bei 100°, 12 mm über P_2O_5 getrocknet und gewogen:

Tabelle 7.

Spezifisches Gew.d.Salzs.	Einwage Holz g	Lignin g	Lignin %	Pflaumen von
1,209	9,00	2,936	32,60	1933
"	9,00	2,890	32,10	"

1) R.Willstätter u.L.Zechmeister, B.46 2401 (1913)

Tabelle 7 -Fortsetzung-

Spezifisches Gew.der Salzs.	Einwage an Holz g	Lignin g	Lignin %	Pflaumen vom
1,206	0,5162	0,1554	30,10	27.6.34
"	0,5371	0,1630	30,35	"
"	0,6572	0,1954	29,95	5.7.34
"	0,5542	0,1763	31,80	12.7.34
"	0,8374	0,2625	31,35	19.7.34
"	0,6112	0,1980	32,40	26.7.34
"	0,9736	0,3208	32,95	2.8.34
"	0,7199	0,2368	32,90	"
1,205	0,3376	0,0809	23,96	18.6.35
"	0,9048	0,2289	25,30	25.6.35
"	0,7103	0,2158	30,38	2.7.35

Methoxyl-Bestimmungen nach Zeisel mit Zusatz von Phenol als Lösungsmittel.
Methoxylbestimmung im Holz.

Tabelle 8.

Material vom	g Substanz	g AgJ	% OCH_3
27.6.34	0,3380	0,1850	7,23
"	0,3380	0,1843	7,20
5.7.34	0,5316	0,3056	7,59
12.7.34	0,4046	0,2439	7,96
19.7.34	0,2593	0,1564	7,97
26.7.34	0,3561	0,2126	7,89
2.8.34	0,2911	0,1746	7,92
25.6.35	0,1375	0,0709	6,90
"	0,1795	0,0869	6,46
2.7.35	0,1231	0,0835	8,96

Methoxyl-Bestimmungen nach der Halbmikromethode von Vieböck und Schwappach.1)

Tabelle 8 -Fortsetzung-

Material vom	g Substanz	ccm n/10 $Na_2S_2O_3$	% OCH_3	
1933	0,03413	5,69	8,63	
"	0,03030	4,88	8,33	
27.6.34	0,03830	4,72	6,36	
"	0,03262	3,92	6,21	
5.7.34	0,03035	3,54	6,02	
"	0,03700	4,01	5,60	
12.7.34	0,03028	3,66	6,25	
"	0,03514	3,82	5,63	(7,86)+
19.7.34	0,03107	4,72	7,85	
"	0,03023	4,53	7,75	
26.7.34	0,03307	3,93	6,28	(7,21)+
"	0,02928	3,82	6,75	(7,07)+
2.8.34	0,03004	4,36	7,50	
"	0,03636	4,61	7,97	(7,86)

Methoxyl-Bestimmungen in Lignin.

Tabelle 9.

Material vom	g Substanz	ccm n/10 $Na_2S_2O_3$	% OCH_3
1933	0,03130	10,48	17,9
"	0,03086	9,98	16,72
	Nach Zeisel mit Phenol:	g AgJ	
27.6 34	0,1430	0,2209	20,42
"	0,1224	0,1842	19,88
2.8.34	0,1414	0,2043	19,09

1) B.63, 3207 (1930)

\+ Die Werte in ( ) wurden bei Zusatz von Phenol erhalten.

Tabelle 9 — Fortsetzung —

Material vom	g Substanz	g AgJ	% OCH_3
18.6.35	0,0499	0,0611	16,18
25.6.35	0,1971	0,2624	17,43
2.7.35	0,1921	0,2602	17,90

Pentosan-Bestimmungen nach Krüger-Tollens. 1)

Tabelle 10

- - - - - -

1) Van der Haar. "Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus Glykosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren." S.71

Tabelle 10 -Fortsetz.v.S.56-

Material vom	g Substanz	g Phlorogluzid n. Ausw.m. Alkohol	Pentosan g	Pentosan %
1933	0,6194	0,1842	0,1679	27,1
"	0,7942	0,2300	0,2300	26,4
"	0,8117	0,2492	0,2249	27,7
27.4.34	0,3611	0,1412	0,1299	35,97
5.7.34	0,4201	0,1691	0,1547	36,82
"	0,5343	0,2068	0,1878	35,15
12.7.34	0,4228	0,1598	0,1463	34,60
19.7.34	0,3199	0,1161	0,1077	34,63
26.7.34	0,4115	0,1533	0,1407	34,19
2.8.34	0,5202	0,1807	0,1648	31,68

Kontrolle der erhaltenen Werte durch Fällung des Furfurols mit Barbitursäure.1)

Die Methode hat den Vorteil, daß das bei der Destillation aus Hexosen entstandene Oxymethylfurol mit Barbitursäure im Gegensatz zu Phlorogluzin keine unlösliche Verbindung bildet. Bei der Bestimmung mit Phlorogluzin wird diese Verbindung mit Alkohol ausgewaschen, was hier also nicht nötig ist. Außerdem berücksichtigt folgende Formel die Löslichkeit der Furfurol-Barbitursäure in Wasser:

N g des Niederschlages entsprechen bei L ccm Lösung (N + L . 0,000012).0,4659g Furfurol. Das dieser Menge entsprechende Pentosan wurde nach der Kröber'schen Tabelle bestimmt.

1) W.Gierisch.(Cellulosechemie 6 89(1925)

Acethylbestimmung nach Freudenberg u.Weber 1)

Tabelle 11

Material vom	g Substanz	ccm n/10 NaOH	%$COCH_3$
Kernschalen v.27.6.34	0,3144	4,20	5,74
" " "	0,2863	3,75	5,63
" " 5.7.34	0,3159	4,80	6,53
" " "	0,3031	4,10	5,82
" " 12.7.34	0,3242	4,40	5,84
" " "	0,3072	4,40	6,16
" " 19.7.34	0,3136	4,65	6,52
" " "	0,3035	4,55	6,60
" " 2.8.34	0,3207	4,15	5,57
" " "	0,3170	4,30	5,83
" " 18.6.35	0,3175	4,15	5,69
" " "	0,2870	4,10	6,14
" " 25.6.35	0,3040	3,95	5,59
" " "	0,2984	3,64	6,25
" " 2.7.35	0,4387	6,20	6,07
" " "	0,3575	4,90	5,89
Skelettsubstanz" 11.6.35	0,1197	1,20	4,31
" " 18.6.35	0,2104	2,05	4,19
" " 25.6.35	0,3497	4,50	5,53
" " "	0,3194	4,00	5,39

Darstellung von Skelettsubstanzen nach dem Ein- und Mehrstufenverfahren von E.Schmidt. 2)

Fein gepulvertes, lufttrockenes Material wurde in 2,5 l-Flaschen mit 2 l 0,27%-iger Chlordioxyllösung übergossen, 1 Std.

1) Z.angew.Ch. 34 280 (1925)
2) B.57, 1835 (1934).-Cell.12,201

geschüttelt, dann langsam und unter Rühren mit 37,5 ccm einer 30%igen Pyridinlösung versetzt. Nach Verschluß der Flaschen mit einer kräftigen Ligatur wurde 4 Wochen lang geschüttelt. Nach dieser Zeit ist der Aufschluß bei fein gepulvertem Material und Anwendung der Mengenverhältnisse, die E. Schmidt angibt, in jedem Falle beendet, wie auch die gelegentliche Ausführung eines Lagerversuches zeigte. Wurde der Aufschluß zu zeitig abgebrochen, so zeigte sich dies erstens an einer geringen Gelbfärbung der anfallenden Skelettsubstanz, zweitens an einem höheren Anteil von in 0,2%iger Lauge löslicher Substanz. Auf die schließlich gefundene Menge schwer lösliches Xylan und Cellulose bezogen auf Ausgangsholz ist dies aber ohne Einfluß. Der rein weiße Rückstand des Aufschlusses, die "Skelettsubstanz", wurde mit viel kaltem Wasser und zur Vermeidung einer Verhornung mit Alkohol und Aether gewaschen. Zur Vertreibung des Alkohols, der sehr fest haftet, mußte noch 24 Std. mit Aether geschüttelt werden. Bei der Darstellung von Skelettsubstanzen nach dem Mehrstufen-Verfahren von E. Schmidt durch abwechselnde Behandlung des Holzes mit 0,27%iger ClO_2-Lösung und 2%iger Natrumsulfitlösung erhält man weniger Skelettsubstanz. Die geringere Ausbeute ist aber nur den in 0,2%iger Lauge löslichen Anteilen zuzuschreiben. Die Menge an schwer löslichem Xylan und Cellulose ist dieselbe wie im Einstufenverfahren.

Ausbeuten von Skelettsubstanzen.

Tabelle 12

Material vom	g Schalen getrocknet	g Skelettsubstanz bei 100°, 12 mm, über P_2O_5	% Skelettsubstanz
1933	18,00	7,63	42,3 +)
1933	13,50	7,30	54,1
1933	13,50	7,25	53,7
27.6.34	5,7389	3,6631	63,83
5.7. "	4,3317	2,6215	60,52
12.7. "	6,8006	4,1021	60,32
19.7. "	5,7871	3,4566	59,72
26.7. "	4,7989	2,7886	58,11
2.8. "	7,2346	4,1288	57,07
11.6.35	1,8914	0,7224	38,19
18.6. "	4,1247	1,9672	47,69
25.6. "	5,6718	2,9368	52,27
2.7. "	4,6676	2,2067	47,28

+) Mehrstufenversuch.

C. Untersuchung der Skelettsubstanz.

Relation Cellulose zu s.l. Xylan.

Die Feststellung dieser Beziehung geschah nach den Angaben von E.Schmidt. Zuerst wurden die leicht löslichen Anteile durch 24-stündiges Schütteln mit 0,1-0,2%-iger Lauge entfernt. Der Rückstand, bestehend aus s.l.Xylan und Cellulose wird mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, über P_2O_5 bei 100°, 12 mm getrocknet und gewogen. Mit 5%iger Natronlauge, der 3% Kochsalz zugesetzt sind, wird in eine Schüttelflasche überspült und genau wie oben mit 0,2%iger Lauge verfahren. Der Rückstand besteht aus Cellulose. Die Differenz beider Auswagen ist der in der konzentrierteren Lauge lösliche Teil, das s.l.Xylan. Für das Jahr 1935 wurden 2 Einwagen an Skelettsubstanz gemacht, die eine mit 0,2%iger, die andere mit 5%iger, 3% Kochsalz enthaltender Lauge geschüttelt. Die Differenz der Prozentzahlen beider unlöslichen Rückstände gibt den Prozentgehalt an s.l.Xylan.

Tabelle 13

Siehe nächste Seite.

Tabelle 13

Material vom	g Skelettsubstanz H_2O - frei	Rückstand nach Extraktion mit 0,2%-iger Lauge	5%-iger Lauge	% Xylan 1.1.	% Xylan s.1.	% Cellulose	Cell. 132 s.1.Xyl.162
1933	1,92	1,39	0,983	27,5	21,3	51,2	1,96
1933	0,689	0,4958	0,3530	28.0	20,5	51,4	2,01
1933+)	0,5780	0,5427	0,3855	6,09	27,2	66,7	1,99
27.6.34	0,5417	0,3535	0,2498	34,74	19,14	46,12	1,96
"	0,9382	0,6128	0,4333	34,68	19,13	46,19	1,97
5.7. "	0,6832	0,4511	0,3207	33,97	19,09	46,94	2,00
12.7. "	0,3752	0,2455	0,1743	34,57	18,98	46,45	1,99
19.7. "	0,6914	0,4636	0,3312	32,94	19,15	47,91	2,03
" "	0,7333	0,4918	0,3515	32,93	19,13	49,94	2,04
26.7. "	0,3485	0,2394	0,1690	31,59	19,91	48,49	1,98
2.8. "	0,8447	0,5817	0,4125	31,13	20,03	48,84	1,99
"	0,9008	0,6201	0,4397	31,16	20,03	48,81	1,98

+) Mehrstufenversuch.

Tabelle 13 (Fortsetzung)

Material vom	g Skelett-substanz H_2O - frei	Rückstand nach Extraktion mit 0,2%iger Lauge	5%-	% Xylan l.l.	s.l.	% Cellulose	Cell, 132 / s.l.Xyl.162
11.6.35	0,1312	0,0955	-	-	-	-	-
"	0,6085	-	0,3174	27,21	20,63	52,16	2,06
18.6.35	0,2533	0,1926	-	-	-	-	-
"	0,3007	-	0,1622	23,95	22,09	53,96	1,99
"	0,1727	0,1315	-	-	-	-	-
"	0,1938	-	0,1046	23,86	22,17	53,95	1,98
25.6.35	0,2638	0,2053	-	-	-	-	-
"	0,2752	-	0,1545	22,21	21,65	56,14	2,11
"	0,3692	0,2906	-	-	-	-	-
"	0,4054	-	0,2279	21,29	22,5	56,21	2,03
2.7.35	0,5771	0,4905	-	-	-	-	-
"	0,2128	-	0,1285	15,00	24,63	60,37	2,00
"	0,3232	0,2748	-	-	-	-	-
"	0,3255	-	0.1968	14,98	24,54	60,46	2,0

Pentosan-Bestimmung an Skelettsubstanz aus Pflaumenkernen vom 26.7.34 nach Tollens:

0,6589 g Substanz gaben 0,2719 g Phlorogluzid (unlösl.in Alkohol),dem 0,2446 g und 37,1% Pentosan entspricht. Dagegen sind mit 5%iger kochsalzhaltiger Lauge 51,51% zu lösen.

Pentosan-Bestimmung an Skelettsubstanz aus Pflaumenkernen vom 26.7.34, die mit 0,2%iger Natronlauge extrahiert waren:

0,4139 g Substanz, 0,1256 g Phlorogluzid, 0,1161 g und 28,1% Pentosan. Mit 5%iger NaCl-haltiger Natronlauge kann man 29% extrahieren.

D. Feststellung der Einheitlichkeit von s.l.Xylan aus Buchenholz, Pflaumenkern-, Kirschkern- und Walnußschalen.

Darstellung von schwer löslichem Xylan. Als Ausgangsmaterial dienten Buchenholzspäne und die Kernschalen von Pflaumen, Kirschen und Walnüssen. Davon wurden zunächst nach E.Schmidt im Einstufenverfahren Skelettsubstanzen dargestellt. Sie wurden erschöpfend mit 0,2%iger Natronlauge extrahiert, was bei 100 g nach viermaligem Schütteln mit je 5 l Lauge erreicht war. Dies wurde dann am Rückstand mit 5%iger 3% Kochsalz enthaltender Lauge wiederholt.Der Rückstand hiervon ist reine Cellulose. Sie wurde gut mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde unter kräftigem Rühren mit 2%iger Salzsäure neutralisiert und darauf im Vakuum eingedampft (40°). Der xylanhaltige

Kochsalzbrei wurde durch Cellophan 3 Tage gegen Leitungswasser dialysiert. Dabei steigt das Volumen ziemlich stark an. Es wird daher nochmals eingedampft und wieder dialysiert. Schliesslich wird die milchige Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, der Niederschlag 24 Std. mit 96%igem Alkohol und ebenso lange mit Äther geschüttelt, filtriert und im Exsikkator getrocknet. Bei 100° im Vakuum färbt sich das aschehaltige Xylan leicht gelblich. Zur Feststellung des Wassergehaltes wurde daher nur eine kleine Probe bei 100°, 12 mm über P_2O_5 getrocknet. Das so erhaltene s.l.Xylan ist rein weiß, reagiert auf Lakmus sauer und löst sich nicht in Wasser. Löslich ist das s.l.Xylan erst in Natronlauge von 2% an aufwärts, wenn man es vorher quellen läßt. Bei der Lösung verfährt man folgendermaßen

Man verteilt das Xylan gut in Wasser, läßt 2 Std. stehen und gibt langsam unter Umschütteln die Hälfte des gewünschten Volumens einer Lauge zu, die doppelt so konzentriert an Aetznatron ist, wie schliesslich die Xylanlösung sein soll.

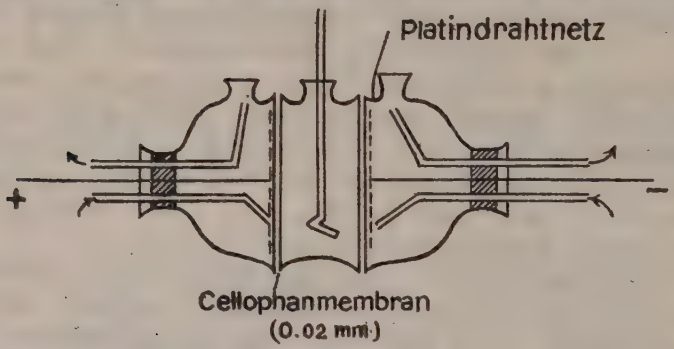
Beispiel eines Aufschlusses von 225 g Pflaumenkernschale:

0,9701 g Substanz wogen nach dem Trocknen über P_2O_5 bei 100°, 12 mm 0,8470 g, enthielten also 12,7% Wasser. Der Trokkengehalt von 225 g beträgt 196,3 g.

Isoliert wurden 22,63 g Xylan. Davon gaben 0,3171 g 0,0224 g Asche = 7,06%. 0,5384 g wogen nach dem Trocknen 0,5192 g dies entspricht 3,6% Wassergehalt. Die Ausbeute an wasser- und aschefreiem s.l.Xylan beträgt also 20,22 g oder 10,4%. Außerdem wurden 55,37 g Cellulose erhalten, da-

von hatten 0,8791 g 0,0016 g und 0,18% Asche. 0,6334 g gaben nach dem Trocknen 0,6198 g Rückstand, entsprechend einem Wassergehalt von 2,15%. Es wurden also 54,08 g und 27,6% H_2O und aschefreie Cellulose isoliert.

Bei einfacher Dialyse bleiben gegen Leitungswasser im s.l.Xylan noch 5-8% Asche. Durch 24-stündige Elektrodialyse gegen dest. Wasser kann man den Aschegehalt bis auf 0,1% entfernen. Den verwendeten Dialysierapparat zeigt folgende Abbildung:



Es wurde mit möglichst hoher Spannung elektrodialysiert, jedoch nur so, daß die Stromstärke nicht über 0,3 Amp. stieg.Dies entsprach bei der verwendeten Elektrodengröße ungefähr einer Stromdichte von 25 Mill.Amp./qcm, die vorerst durch Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit in den Elektrodenkammern oder, wenn dies nicht ausreichte, durch Vorschalten eines Widerstandes erreicht wurde. Schon nach kurzer Zeit war die Stromstärke beträchtlich gefallen, sodaß man den Widerstand ausschalten und das Wasser schwächer laufen lassen konnte. Während der ersten 4 Std. mußte aller Stunden die Dialysierlösung mit Natronlauge neutralisiert werden, um zu ver-

meiden, daß die infolge der langsameren Diffussion der Anionen eintretende saure Reaktion zu stark anstieg. Hatte die Stromstärke einen konstanten Wert, der durch die Leitfähigkeit des sauer reagierenden Xylans bedingt ist, erreicht, wurde abgeschaltet und das Xylan wie oben isoliert.

Spezifische Drehung der verschiedenen Xylane.

Es wurden sowohl stark aschenhaltige wie elektrodialysierte Xylane polarisiert. Die spezifische Drehung blieb auch konstant, wenn man die alkalische Lösung durch Neutralisation, Dialyse und Alkoholzusatz fällte, abfiltrierte und nach dem Trocknen erneut in 2 n Natronlauge löste und polarisierte. Die angegebene Konzentration ist auf asche- und wasserfreie Substanz berechnet. Die Feuchtigkeit wurde wegen der Veränderung des Xylans bei der Trockentemperatur gesondert bestimmt.

Drehwerte von Xylan aus Pflaumenkernen des Jahres 1933.

$c = 0{,}389;\ \alpha = -0{,}74^{\circ};\ [\alpha]_D^{20} = -95{,}1^{\circ};$

$c = 1{,}064;\ \alpha = -2{,}00^{\circ};\ [\alpha]_D^{20} = -94{,}0^{\circ};$ (7% Asche). +)

$c = 1{,}037;\ \alpha = -1{,}92^{\circ};\ [\alpha]_D^{20} = -92{,}6^{\circ},$ (0,68% Asche.)+) (0,4% Asche.)+)

Die 3 polarisierten Lösungen enthielten Xylan, das 3 verschiedenen Ansätzen von Pflaumenkernen entstammte. Zu der Lösung,

- - - - - -

+) Wenn nicht anders angegeben, ist die Normalität der Lauge 2 n. Die Länge des Polarisationsrohres betrug in jedem Falle 2 dm. die die spez. Drehung $[\alpha]_D^{20} = -92{,}6^{\circ}$

zeigte, wurde, um einen evt. Einfluss des Aschegehaltes sichtbar zu machen, eine unbestimmte Menge Kochsalz zugegeben, darauf erneut polarisiert. Die spez. Drehung änderte sich jedoch nicht.

Drehwerte von Xylan aus Kirschkernen.

c = 1,555; α = -2,86°; $[\alpha]_D^{20}$ = -92,0°; (0,1% Asche). +)

c = 1,166, α = -1,88°; $[\alpha]_D^{20}$ = -80,6°; (Normalität der Natronlauge 0,696 = 2,7%ig.)

c = 1,150; α = -2,12°; $[\alpha]_D^{20}$ = -92,2°; (Normalität der Natronlauge 3,050 = 10,87%ig)

Alle 3 Lösungen enthielten dasselbe Xylan von 0,1% Asche.

Drehwert von Xylan aus Walnußschalen.

c = 1,103; α = -2,05°; $[\alpha]_D^{20}$ = -92,0°; (5% Asche)

Drehwerte von Xylan aus Buchenholz.

c = 1,053; α = -1,95°; $[\alpha]_D^{20}$ = -92,6°; (1% Asche)

c = 0,9465, α = -1,77°; $[\alpha]_D^{20}$ = -93,5°; (1,3% Asche)

Die letzte Lösung wurde nach dem Umfällen der ersten Lösung von der spez. Drehung -92,6° erhalten.

- - - - - -

+) Wenn nicht anders angegeben, ist die Normalität der Lauge 2 n. Die Länge des Polarisationsrohres betrug in jedem Falle 2 dm.

Methylierung der schwer löslichen Xylane aus Pflaumen, Kirschen, Walnüssen und Buchenholz

und die spez.Drehungen der Dimethylxylane (Tab.14/15)

4 g s.l.Xylan wurden mit Wasser zu einer Paste angerührt und in einem 2 l Kolben gebracht, der mit Quecksilberrührer und Gaseinleitungsrohr versehen war. Dann wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt und langsam unter Rührung 200 ccm 45%ige Natronlauge zugegeben. Das Xylan löst sich ohne Schwierigkeit auf. Ist Lösung eingetreten, so gibt man 50 ccm Dimethylsulfat auf einmal zu und bringt die Reaktion durch kurzes Erwärmen mit heißem Wasser in Gang. Ist dies der Fall, so behält das Reaktionsgemisch auch ohne äußere Erwärmung seine Temperatur von etwa 70°, die man, wenn sie abzusinken beginnt, durch langsames Zutropfen von weiteren 150 ccm Dimethylsulfat konstant hält. Sämtliche Operationen wurden bei kräftiger Rührung und Einleiten von Stickstoff durchgeführt. Nach 3 Std. ist die Methylierung beendet. Man erwärmt dann noch 2 Std. auf dem Wasserbade, gibt ½ l kochendes Wasser hinzu, filtriert über Leinen und wäscht ganz kurz mit heißem Wasser nach. Das Methylxylan hat, wenn man es, wie weiter unten angegeben, aufarbeitet, etwa 35% Methoxyl. Es wird daher ohne weitere Reinigung noch einmal der Methylierung mit denselben Mengen wie oben unterworfen. Aus dem rohen Methylxylan ließ sich mit Chloroform nichts extrahieren. Es wurde in noch feuchtem Zustande durch kurzes Aufkochen in Methanol verteilt und die kalte Dispersion

langsam mit demselben Volumen Benzol versetzt. Man erhält sofort eine etwas trübe Lösung, die mit Äther fraktioniert wurde. Die ersten Fraktionen bestehen aus einem schleimigen, schmutzig gelblichen Syrup, die mittleren sind flockige Fällungen und die letzten Fraktionen, nachdem etwa 80% Äther zugegeben sind, bilden einen sehr feinen schneeweißen Niederschlag. Wird er nochmals aus derselben Lösung umgefällt und gut mit Äther gewaschen, bei 100°, 12 mm über P_2O_5 getrocknet, so hat er einen Methoxylgehalt von 37%, während die ersten Fraktionen einen solchen von 2-20% hatten. Bei sorgfältigem Aufarbeiten aller Mutterlaugen und wiederholtem Fraktionieren der ersten Fällung kann man etwa 40% der theoretisch zu erwartenden Menge an Dimethylxylan gewinnen. Der etwas niedrige Methoxylgehalt wurde zuerst auf unvollständige Methylierung zurückgeführt. Doch auch bei nochmaliger Methylierung konnte man, wieder unter großen Verlusten durch das Auftreten derselben schleimigen Fraktionen bei der Reinigung, den Methoxylgehalt nicht steigern. Schließlich stellte sich heraus, daß dies auf einen Aschegehalt von etwa 4% zurückzuführen war, der ja in dieser Höhe von vornherein nicht anzunehmen war, da die Fraktionen, die den angegebenen Methoxylgehalt zeigten, aus einer klaren Lösung von 25% Methanol, 25% Benzol und 50% Äther gefallen waren. Das Methylxylan wurde daher elektrodialysiert und zeigte darauf einen Methoxylgehalt von 38,8% (theor. 38,76%). Elektrodialysierte man das rohe Methylxylan ohne vorherige Umfällung aus Methanol-Benzol, so erhielt man ein Produkt, das trotz eines Aschegehaltes von

0,1% nur einen Methoxylgehalt von 37,8% zeigte. Nach dem Umfällen, bei dem jetzt als erste Anteile nur sehr wenig gelbliche Flocken ausfielen, stieg er jedoch auf 38,7%. Nach diesen Vorversuchen gestaltet sich also die Darstellung des Dimethylxylans wie folgt:

1.) 2malige Methylierung,
2.) Elektrodialyse des direkt bei der Methylierung anfallenden Produkte ,
3.) Umfällen aus Methanol-Benzol mit Äther,
4.) Auswaschen mit Äther und Trocknen bei 100°, 12 mm über P_2O_5.

Auf diese Art wurden aus 3,5 g Kirschxylan 3,4 g Dimethylxylan von einem Methoxylgehalt von 38,6% erhalten.

Tabelle 14.

Methylierung von Pflaumenxylan.

	Substanz g	n/10 $Na_2S_2O_3$ ccm	OCH_3 %	Asche %
Rohes, zwei mal methyliertes Xylan (A).				
A	0,03291	13,48	21,18	48,61
Fraktionen von A aus Methanol-Benzol (F_1-F_6)				
F_1	0,03343	1,77	2,74	
F_2	0,02945	12,78	22,45	40,47
F_3	0,03507	21,57	31,80	
F_4	0,02944	20,24	35,54	9,83
F_5	0,03428	24,17	36,45	
F_6	0,03400	24,51	37,28	4,3
	F_6 nach der Elektrodialyse			
	0,03053	22,92	38,81	0,1
	A nach der Elektrodialyse			
	0,02957	21,62 .	37,78	0,17

Tabelle 15

Methoxylgehalte mit den dazugehörigen spezifischen Drehungen der verschiedenen Dimethylxylane in Methanol-Benzol 1:1 und $CHCl_3$.

Dimethylxylan aus	Substanz mg	n/10 $Na_2S_2O_3$ ccm	OCH_3 %	α_D^{20}	c Methanol-Benzol g/100 ccm	$[\alpha]_D^{20}$	α_D^{20}	c Chloroform g/100 ccm	$[\alpha]_D^{20}$
Pflaumenkern 1933	30,53	22,92	38,81	—3,83	1,457	—131,43	—0,86	0,578	—74,39
" , noch nicht umgefällt	29,57	21,62	37,78	—2,71	1,035	—130,91	—1,05	0,712	—73,73
Kirschkern	31,89	23,66	38,38	—3,08	1,179	—130,5	—1,18	0,800	—73,75
"	28,54	21,5	38,85				—0,76	0,524	—72,52
Walnüsse	32,63	24,31	38,53	—2,56	0,9882	—129,5	—0,91	0,612	—74,35
"	30,17	22,53	38,62						
Buchenholz	29,54	22,11	38,71	—1,76	1,073	—132,0			
"	31,72	23,60	38,47						

D. Aufbau des s.l. Xylans.

Identifizierung von Arabinose und Xylose im s.l. Xylan.

5 g s.l.Xylan wurden 24 Std.unter Rückfluß mit ca.350 ccm 3%iger methylalkoholischer Salzsäure gekocht, wobei sich bis auf wenige braune Flocken alles löste.Nach dem Entsäuern mit Silberkarbonat und dem Entfärben mit A.Kohle wurde zu einem hellgelben Syrup eingeengt, der vier mal durch Kochen mit je 50 ccm Essigester extrahiert wurde. Nach der zweiten Extraktion hatte sich eine hornartige feste Masse gebildet. Sie wurde in Methanol gelöst und ließ dann nach dem Abdampfen einen dünnflüssigen Syrup zurück, der sich wieder leicht extrahieren ließ. Die vereinigten Essigesterlösungen wurden bis auf 30 ccm eingedampft. Nach dem Impfen mit β-Methylxylosid kristallisierten 3 g davon aus, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester 1) folgende Daten zeigten:

$F_p = 155^0$; $[\alpha]_D^{20} = -65,7^0$

(c = 2,731; $=-3,59^0$ in H_2O nach 1 Std.), die mit den von E.Fischer angegebenen übereinstimmten:

$F_p = 156\text{-}157^0$; $[\alpha]_D^{20} = -65,8$ (H_2O)

Der mit Essigester extrahierte Syrup und der Rückstand der Mutterlauge der β-Methylxylosid-Kristallisation (1,3 g) wurden mit 5%iger Schwefelsäure hydrolisiert, entsäuert, bis auf 3 ccm abgedampft und mit einer

1) E.Fischer Ber.28, 1157 (1895)

essigsauren Lösung von 1 g Diphenylmethan-Dimethyldihydrazin 1) versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich ein gelbes Hydrazon aus, das nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und dem Trocknen 0,69 g wog. Nach dem Umkristallisieren war es rein weiß und besaß folgenden Schmelzpunkt: F_p = 186°. Der Mischschmelzpunkt mit dem weiter unten beschriebenen Modellpräparat ergab keine Depression

9,833 mg Substanz gaben bei 18° 754 mm 0,890 ccm N_2=10,54% ber. für $CH_2(C_6H_4.N(CH_3).N: C_5H_{10}O_4)_2$ = 10,77% N

Zu Vergleichszwecken wurde dasselbe Hydrazon nach I.von Braun's Vorschriften aus reiner Arabinose dargestellt. Beim Umfällen aus Pyridin gelang es sogar das Dihydrazon kristallin zu gewinnen, wenn man folgendermaßen verfuhr: Man löst 2 g des Hydrazons durch Erwärmen in 200 ccm Pyridin auf dem Wasserbade. Hat sich alles gelöst, so gießt man die heiße Lösung in 200 ccm kochenden Äthylalkohol. Es bleibt zunächst alles gelöst, erst nach einiger Zeit scheidet sich das Hydrazon in feinen weißen seidig schimmernden Blättchen ab, die noch 2 mal auf dieselbe Art umkristallisiert und dann mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Sie zeigten folgende Daten: F_p = 188° (unter Zersetzung).

18,410 mg gaben bei 18° 744 mm 0,952 ccm N_2= 10,60 %

31,133 mg gaben 65,22 mg CO_2 und 20,10 mg Wasser: 57,14% C, 7,23% H.

ber.für $CH_2(C_6H_4 . N(CH_3).N: C_5H_{10}O_4)_2$ = 6,97% H; 57,65% C.

- - - - - -

1) I.v.Braun Ber.43,1502 (1910)

Beim Versuch auch die spez.Drehung zu bestimmen wurde das Hydrazon in der Wärme in Pyridin gelöst. Beim Erkalten kristallisiert jedoch der größte Teil des Hydrazons in langen Nadeln aus der nur 1%igen Lösung aus.
I.von Braun gibt eine leichte Löslichkeit des nicht kristallisierten Hydrazons an.

Versuch einer quantitativen Bestimmung der Xylose- und Arabinose-Bausteine in Xylan.

Tabelle 16.

1 g s.l.Xylan wurden mit ca.250 ccm 5%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade hydrolisiert. Nach ca.5 Stunden ist bis auf wenige Flocken alles gelöst. Die Lösung wird dann mit Bariumkarbonat entsäuert,wobei der größte Teil der gelben Abbauprodukte mit fällt. Der Rest derselben wird mit A-Kohle entfernt. Dann wird bei niederer Temperatur im Vakuum eingeengt, der helle Syrup in einem 10 ccm Meßkolben gespült und diese klare Lösung in 2 dm-Rohr polarisiert. Aus dem abgelesenen Winkel und den spez.Drehungen für reine Arabinose von $[\alpha]_D^{20} = + 104,5^\circ$ und für reine Xylose von $[\alpha]_D^{20} = + 19,0^\circ$ wird die Konzentration der Lösung für 100%ige Arabinose A_D und für 100%ige Xylose X_D berechnet. 5 ccm davon wurden auf 100 aufgefüllt und in 10 ccm nach Bertrand der Reduktionswert bestimmt. Aus der Menge Kaliumpermangatlösung,die das gefällte Kupferoxydul verbrauchte,wurde die entsprechende Menge Zucker einmal unter der Annahme berechnet, daß nur Xylose und das andere Mal, daß nur Arabinose vorhanden ist. Multipliziert man diese

Mengen mit 200, so hat man die Konzentration der Ausgangslösung in g/100 ccm, X_B und A_B. Stellt man die Abhängigkeiten der Xylose - Konzentration von der Arabinose-Konzentration 1) auf Grund der Polarisationswinkel und auf Grund der Reduktionswerte graphisch dar, so gelangt man zu 2 Geraden. Die Koordinaten ihres Schnittpunktes geben das Verhältnis der Konzentration an Arabinose und Xylose (c_a und c_x) an, die tatsächlich in der Lösung vorhanden sind. Aus den Gleichungen für beide Geraden:

$$c_x + \frac{X_D}{A_D} \cdot c_a - X_D = 0$$

(X_D=Konzentration der Xylose, berechnet aus der spez. Drehung,

$$c_x + \frac{X_B}{A_B} \cdot c_a - X_B = 0$$

(X_B= wie oben, berechnet aus dem Reduktionswert.

(A_D u. A_B analog. für Arabinose.

kann man das Verhältnis der Koordinaten des Schnittpunktes nach folgender Gleichung errechnen:

$$\frac{c_x}{c_a} \quad \frac{X_B \cdot 4{,}4423}{X_D - X_B} - 1{,}0577$$

Die beiden Konstanten enthalten:

$\frac{X_D}{A_D} - \frac{X_B}{A_B} = 4{,}4423$ und $\frac{X_B}{A_B} = 1{,}0577$.2)

- - - - -

1) Im theoretischen Teil Seite 40-43 befindet sich eine genaue Ableitung.

Tabelle 16

Xylan aus	$[\alpha]_D^{20}$	X_D g/100	A_D ccm	n/10 $KMnO_4$ ccm	Cu mg	X_B g/100	A_B ccm	$\frac{c_x}{c_a}$
Pflaume	5,24°	13,789	2,507	13,78	87,59	9,136	8,638	7,66
"	4,69°	12,342	2,244	12,59	80,06	8,305	7,852	8,08
Kirsche	5,30°	13,947	2,539	14,23	90,46	9,454	8,938	8.29
"	5,57°	14,658	2,665	14,72	93,61	9,802	9,268	7,91
Buche	5,85°	12,763	2,321	13,17	83,72	8,710	8,232	8,49
"	4,53°	11,921	2,167	12,04	76,54	7,918	7,491	7,73
Walnuß	5,65°	14,868	2,703	14,99	95,29	9,988	9,444	8,03
"	5,03°	13,237	2,407	13,64	86,73	9,042	8,548	8,52

Ein wesentlich kleineres Verhältnis $\frac{c_x}{c_a}$ erhält man, wenn man aus den Produkten der Alkolyse des Xylans den Syrup nach der Extraktion des Methylxylosides hydrolisiert und dann wie oben den Reduktionswert und Polarisationswinkel bestimmt. Aus 2,5 g Kirschxylan wurden nach der Alkoholyse 1,5 b -Methylxylosid extrahiert und der Rest hydrolisiert.

$[\alpha]_D^{20}$	X_D	A_D	n/10 $KMnO_4$	Cu	X_B	A_B	$\frac{c_x}{c_a}$
11,12	29,26	5,320	17,06	108,45	11,46	10,84	1,80

F. Untersuchung von Cellulose aus Buchenholz und den Schalen von Pflaumenkernen, Kirschkernen u. Walnüssen.

Hergestellt wurden die Cellulosen durch Extraktion der nach E. Schmidt gewonnenen Skelettsubstanz mit 5%iger Natronlauge unter Zusatz von 3% Kochsalz. Außerdem wurde noch Cellulose aus kalifornischen Pflaumen untersucht. In der Dissertation von J. Pfirschke wurde festgestellt, daß das Verhältnis von s.l.Xylan zu Cellulose in kalifornischen Pflaumenkernschalen und Kirschkernen und Buchenholz 1:3 war, während es in den schlesischen Pflaumen 1:2 ist.

α - Cellulose-Gehalt.

0,3 bis 0,5 g bei 100°, 12 mm über P_2O_5 getrocknete Cellulose wurde genau 24 Std. mit 17,5%iger Natronlauge geschüttelt, in einem Glasfiltertiegel filtriert, mit verdünnter Essigsäure, heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen zur Wägung gebracht. +)

Tabelle 17

Material aus	Cellulose	α - Cellulose	
	g	g	%
Pflaumen 1933	0,3336	0,2670	80,04
Buchenholz	0,3647	0,3261	89,42
Kirschkernen	0,4679	0,4205	89,87
Walnüssen	0,4001	0,3607	90,15
kalif.Pflaumen	0,4923	0,4417	89,72

- - - - - -

+) K.Hess Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Leipzig 1928, S.253.

Viskositäten der Cellulose in Kupferaminlösung. 1)

Viskositätsmessungen (Tab.18., 18a)

Je 0,5000 g Cellulose und 0,3050 g Kupferhydroxyd hergestellt nach Habermann 2) wurden in Stickstoffatmosphäre mit 100 ccm einer Lösung, die 1072 MM (Millimole)Ammoniak und 16 MM Natronlauge in 100 ccm enthielt, übergossen und stehen gelassen, bis Durchquellung eingetreten war (nach 12 Std.). Dann wurde wieder unter Stickstoff mit derselben Lösung zu 100 ccm aufgefüllt,worauf nach 24 Std. bis auf einige Flocken,Lösung eingetreten war. Nach 12-stündigem Absitzenlassen wurde im Höppler-Viskosimeter die Zähigkeit gemessen. Die verschiedenen Lösungen besaßen alle gleiche Konzentrationen an Cellulose, Kupferhydroxyd, Ammoniak und Natronlauge und wurden zur selben Zeit nach Beginn des Auflösevorganges (48 Std.) gemessen. Beim Umgießen in das Viskosimeter trat jedoch infolge Berührung mit der Außenluft eine geringe Flockenbildung auf. Die gemessenen c_p-Werte sind deshalb und wegen der nicht ganz vollständigen Lösung nicht absolut genau und nur zum Vergleich untereinander zu benutzen.

Die Viskosität wurde im Höppler-Viskosimeter Modell HB nach der Fallzeit einer Kugel zwischen 2 Marken folgendermaßen berechnet

$$\eta = F_x (s_K - s) \cdot K$$

1) K.Hess Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Leipz.1928,S.314

2) Z.a.Ch.50,318 (1906)

F_x = Fallzeit in Sekunden,
s_T = spez.Gewicht der Lösung bei 20°C.,
s_K = spez.Gewicht der Kugel,
K = Kugelkonstante für 20°C.

Die Meßtemperatur wurde durch Thermostaten genau eingehalten und betrug 20°. Für alle Messungen wurde eine Kugel mit einer Konstante K= 0,00387 verwendet. Das spez.Gewicht der Lösung war in allen Fällen 0,925 und s_K, das spez.Gewicht der Kugel 7,87.

Tabelle 18.

Cellulose aus	Fallzeit in sec.	η in c_p
Pflaumenkernen 1933	135,0	3,64
Kirschkernen	175,2	4,72
Buchenholz	176,3	4,75
Walnüssen	177,8	4,78
kalif.Pflaumenkernen	180,1	4,84

Eine zweite Meßreihe sollte an einer Normalcellulose, dann an einer mit ClO_2 und Pyridinlösung nach den Bedingungen des Einstufenverfahrens vorbehandelten Normalcellulose und nochmals an Kirsch-und Pflaumenkerncellulose ausgeführt werden, um den Einfluß der ClO_2-Behandlung festzustellen. Es gelang jedoch nicht, die vorhandene Baumwolle auch bei Verquellung mit Ammoniak und erhöhtem Natronlauge- und Kupferhydroxydgehalt der Lösung aufzulösen

0,5000 g Cellulose, 0,5000 g Kupferhydroxyd in 100 ccm einer Lösung von 1053 MM NH_3 und 20 MM NaOH. Tabelle 18a.

Cellulose aus	Fallzeit sec.	spez.Gew.	in c_p
Pflaumenkernen 1933	175,3	0,955	4,69
Kirschkernen	216,6	0,955	5,80

Z u s a m m e n f a s s u n g .

1. Es wird die chemische Zusammensetzung von Pflaumenkernschalen festgestellt.
2. Zeitliche Veränderung der Zusammensetzung während des Wachstums
   Neben anderen Zusammenhängen ergibt sich in erster Linie die sichere Feststellung einer Koppelung zwischen s.l.Xylan und Cellulose.
3. Am Aufbau des s.l.Xylans beteiligen sich Xylose und Arabinose im Verhältnis 8:1.
4. Alle untersuchten s.l.Xylane sind identisch.
5. Es wird festgestellt, daß die Beziehung Xylan zu Cellulose sich auch in den Eigenschaften der mit Xylan vergesellschafteten Cellulose zeigt.
6. Es wurde ein für die Gewinnung von Dimethylxylan sehr günstiges Methylierungsverfahren ausgearbeitet

xxxxxxxxxxxxxxx

Lebenslauf.

Am 2. Juli 1910 wurde ich in Chemnitz geboren. Ich besuchte das Elisabeth-Gymnasium zu Breslau, das Staatl. Gymnasium und die Deutsche Oberschule in Brieg. An letztgenannter Anstalt bestand ich Ostern 1929 die Reifeprüfung. Nachdem ich 6 Monate in einer Brieger Maschinenfabrik als Volontär gearbeitet hatte, begann ich im Herbst 1929 an der Technischen Hochschule zu Breslau das Studium der Chemie, das im Juni 1934 mit der Ablegung des Diplom-Hauptexamens an derselben Hochschule seinen Abschluß fand. Von da an war ich als Assistent im Org.-chem.-Institut der T. H.-Breslau und gleichzeitig mit der Abfassung dieser Arbeit beschäftigt.

Dipl.-Ing. Rudolf Bauer.